

Geordnete Adsorptionsphasen
von Wasserstoff
auf der Ni(110)-Oberfläche

Volker Penka

*Diss.
München
1985*

GEORDNETE ADSORPTIONSPHASEN
VON WASSERSTOFF
AUF DER NI(110) - OBERFLÄCHE

DISSERTATION
DER
FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND PHARMAZIE
DER
LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
MÜNCHEN

VORGELEGT VON
VÖLKER PENKA
AUS SALZBURG
AM 7. MÄRZ 1985

Berichterstatter : 1. Prof. Dr. G. Ertl

2. Prof. Dr. J. Voitländer

Tag der mündlichen Prüfung : 12.7.1985

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1982 bis März 1985 am Physikalisch-Chemischen Institut der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Leitung von Prof. Dr. G. Ertl durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Ertl bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein stetes Interesse am Fortgang der Experimente und für viele wertvolle Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

Unschätzbare Unterstützung erhielt ich von Dr. Jürgen Behm. Seinem reichhaltigen Erfahrungsschatz ist es zuzuschreiben, daß experimentelle Probleme meistens schnell überwunden werden konnten. Er trug in zahllosen Diskussionen zur Klärung der verschiedenartigsten Fragen bei und zeigte immer großes Verständnis für meine persönliche Situation. Dafür gilt ihm meine tiefe Dankbarkeit.

Herrn Prof. K. Christmann danke ich für die Betreuung in der Anfangsphase dieser Arbeit und Herrn Walther Reimer für die gute Zusammenarbeit bei der Durchführung der LEED-Strukturanalyse.

Namentlich bei Dr. Matthew Cox und Dr. Ronald Imbihl - aber auch bei allen anderen Mitgliedern unseres Arbeitskreises und Instituts - möchte ich mich für die Hilfsbereitschaft bedanken, die sie immer wieder unter Beweis gestellt haben.

Den Mitgliedern der feinmechanischen Werkstatt und des Elektronik-Labors, insbesondere Herrn Rupp und Herrn Herz, bin ich für die gute Zusammenarbeit dankbar.

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung	1
2. Untersuchungsmethoden und experimenteller Aufbau	
2.1. Allgemeines	3
2.2. Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) und Änderung der Austrittsarbeit ($\Delta\varphi$)	5
2.3. Beugung langsamer Elektronen (LEED)	7
2.3.1. Versuchsanordnung	8
2.3.2. Video- LEED- System	9
2.3.3. LEED an nicht-ideal geordneten Strukturen	14
3. Resultate	
3.1. Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)	
3.1.1. Adsorption bei 120 K	
3.1.1.1. Variation des Bedeckungsgrades	19
3.1.1.2. Irreversibilität bei Adsorptions- Heiz- Zyklen	23
3.1.1.3. Variation des Heizrate	24
3.1.1.4. Bedeckungsgrad und Haftkoeffizient	26
3.1.2. Adsorption bei höheren Temperaturen	30
3.2. Änderung der Austrittsarbeit ($\Delta\varphi$)	
3.2.1. Zeitabhängige Messungen	
3.2.1.1. Adsorption bei 120 K	33
3.2.1.2. Adsorption bei höheren Temperaturen	36
3.2.1.3. Drucksprung- Experimente aus dem Adsorptions- Desorptions- Gleichgewicht	40
3.2.2. Temperaturabhängige Messungen	
3.2.2.1. Adsorption bei 120 K	46
3.2.2.2. Korrelation mit TD- Spektren	47
3.2.2.3. Isobaren	50

-II-

3.3.	Beugung langsamer Elektronen (LEED)	
3.3.1.	Zeitabhängige Messungen	
3.3.1.1.	Adsorption bei 120 K	
3.3.1.1.1.	Verhalten bis $\theta = 1$	52
3.3.1.1.2.	Verhalten oberhalb von $\theta = 1$	60
3.3.1.2.	Adsorption bei höheren Temperaturen	66
3.3.1.3.	Temperatursprung- Experimente	73
3.3.2.	Temperaturabhängige Messungen	
3.3.2.1.	Adsorption bei 120 K	
3.3.2.1.1.	Verhalten bis $\theta = 1$	82
3.3.2.1.2.	Verhalten oberhalb von $\theta = 1$	88
3.3.2.2.	Isobaren	92
3.3.3.	Energieabhängige Messungen	
3.3.3.1.	Übersicht	97
3.3.3.2.	Vergleiche	104
4.	Diskussion	
4.1.	Vergleich mit früheren Arbeiten	
4.1.1.	Übersicht	111
4.1.2.	Wichtige experimentelle Ergebnisse	
4.1.2.1.	Molekularstrahl- Untersuchungen	114
4.1.2.2.	Elektronenenergie- Verlustspek- trokopie (EELS)	117
4.1.2.3.	Ionenstreuung	121
4.2.	Strukturmodelle	
4.2.1.	Ergebnisse der Strukturanalyse	
4.2.1.1.	Adsorbatfreie Fläche	123
4.2.1.2.	(2x1)- Struktur	125
4.2.2.	Modelle für die anderen Strukturen	
4.2.2.1.	Gittergasstrukturen	128
4.2.2.2.	(1x2)- Struktur	131
4.2.2.3.	Streifenphase	134

-III-

4.3.	Kinetik von Adsorption und Desorption	
4.3.1.	Adsorptionskinetik	138
4.3.2.	Desorptionskinetik	
4.3.2.1.	β_1 - und β_2 - Desorption	
4.3.2.1.1.	Ursprung der beiden TD- Zustände	142
4.3.2.1.2.	Computer- Simulationen	143
4.3.2.2.	α - Desorption	149
4.4.	Phasenübergänge	
4.4.1.	Klassifizierung von Phasen- übergängen	152
4.4.2.	Kinetik von Phasenübergängen	156
4.4.2.1.	Phasenübergänge erster Ordnung	
4.4.2.1.1.	Allgemeiner Ablauf	157
4.4.2.1.2.	Wachstumsgesetze	158
4.4.2.1.3.	Avrami- Theorie	160
4.4.2.2.	Phasenübergänge zweiter Ordnung	
4.4.2.2.1.	Allgemeiner Ablauf	161
4.4.2.2.2.	Wachstumsgesetze	163
4.4.3.	Phasenübergänge in den Gittergas- phasen	166
4.4.4.	Adsorbatinduzierte Rekonstruktion	
4.4.4.1.	Modellvorstellungen	178
4.4.4.2.	(1x2)- Rekonstruktion	181
4.4.4.2.1.	Bildung aus der (2x1)- Struktur bei tiefen Temperaturen	182
4.4.4.2.2.	Verhalten bei Temperaturerhöhung	189
4.4.4.3.	Streifenphase	
4.4.4.3.1.	Bildungskinetik	191
4.4.4.3.2.	Übergang in die unrekonstruierte Fläche	201
4.5.	Interpretation der Gleich- gewichtsmessungen	203
4.6.	Energetik der Wasserstoffadsorption	206
5.	Zusammenfassung	209
6.	Literaturverzeichnis	213

1. Einleitung

Die Adsorption von einfachen Molekülen auf Einkristalloberflächen stellt eines der Forschungsgebiete der physikalischen Chemie dar, die in den letzten Jahren besonders intensiv vorangetrieben wurden. Die hauptsächliche Motivation hierfür ergibt sich aus dem Modellcharakter der Systeme in Bezug auf heterogen katalysierte Reaktionen. Das Studium der einfachen Modellsysteme ermöglicht Rückschlüsse auf den Mechanismus der betreffenden Reaktionen, auch wenn diese großtechnisch unter wesentlich drastischeren Bedingungen durchgeführt werden. Die Aufklärung des Reaktionsweges in der wirtschaftlich so wichtigen Ammoniaksynthese /1/ mag als das eindrucksvollste Beispiel dafür gelten, daß der eingeschlagene Weg zwar etwas mühsam, aber erfolgversprechend ist.

Die gängigen Modellvorstellungen über den Ablauf einer Reaktion am Katalysator - Adsorption der Reaktanten, Reaktion, Desorption der Produkte - vernachlässigen häufig die Möglichkeit einer Veränderung der Katalysatoroberfläche durch die adsorbierenden Teilchen. Das System Ni(110)/H eignet sich besonders gut, diesen sogenannten Rekonstruktionsprozeß zu untersuchen, da im zugänglichen Temperaturbereich sowohl rekonstruierte als auch unrekonstruierte Adsorptionsphasen auftreten.

Ursprünglich motiviert durch anwendungsspezifische Fragestellungen wandte sich die Forschung auf dem Gebiet der Adsorption an Einkristalloberflächen von Beginn an auch grundsätzlichen Problemen zu. Dies brachte unter anderem ein wesentlich vertieftes Verständnis für Ordnungsprozesse in zwei Dimensio-

nen /2 - 5/. Die Wasserstoffadsorption auf die unrekonstruierte Ni(110)- Fläche führt zur Ausbildung einer Reihe von geordneten Strukturen, und ein wesentlicher Teil der vorliegenden Arbeit besteht in der Charakterisierung dieser Phasen.

In Abhängigkeit von Bedeckungsgrad und Temperatur treten verschiedene Ordnungs-Ordnungs- und Ordnungs-Unordnungs-Übergänge im System Ni(110)/H auf. Diese Phasenübergänge sind auf die Wechselwirkungen zwischen den Adteilchen zurückzuführen, was ebenfalls Gegenstand eingehender Diskussion sein wird. Das Herzstück dieser Arbeit bildet jedoch die Charakterisierung der adsorbatinduzierten Rekonstruktion, was einen Beitrag zur derzeit recht intensiv untersuchten Kinetik von Phasenübergängen in zwei Dimensionen /6/ darstellt.

2. Untersuchungsmethoden und experimenteller Aufbau

2.1. Allgemeines

Die experimentellen Untersuchungen wurden in einem Ganzmetall- Ultrahochvakuumsystem der Firma Varian (Typ 981/2002) durchgeführt. Am unteren Kammerteil befanden sich fünf Titangetterpumpen mit zusammen 200 l Saugleistung, eine Turbo- Molekularpumpe (110 l Saugleistung) und ein Titansublimator. Der Basisdruck in der Kammer lag bei etwa 1×10^{-10} mbar.

Der obere Kammerteil wies folgende Messeinrichtungen auf:

- Eine Vier-Gitter-LEED-Optik mit Elektronenkanone in ihrem Zentrum
- Ein Schwingkondensator zur Messung von Austritts- arbeitsänderungen
- Ein Quadrupolmassenspektrometer zur Restgasanalyse und Aufnahme von thermischen Desorptions- spektren
- Ein zylindrischer Spiegelanalysator (CMA; Cylindrical Mirror Analyzer) mit ebenfalls zentral montierter Elektronenkanone für die Auger- Elektronenspektroskopie
- Ein Niederdruck- und ein Hochdruck- Ionisations- manometer
- Eine Ionenkanone zur Probenreinigung

Die benötigten hochreinen Gase (H_2 , O_2 , Ar) waren in Metalldruckdosen der Firma Messer- Griesheim (Gehalt an Fremdgasen typischerweise $< 10^{-4} \%$) abgefüllt und konnten über Dosierventile mit veränderlicher Leckrate in den Rezipienten eingelassen werden.

Der Kristall war an einem L-förmigen Manipulator

so angebracht, daß er in alle drei Raumrichtungen verschoben (± 0.1 mm), um 270° gedreht ($\pm 0.1^\circ$) und zusätzlich noch gekippt ($\pm 1^\circ$) werden konnte. Die Probe konnte mit Hilfe von Widerstandsheizung auf über 1000 K erhitzt und über thermischen Kontakt mit einem Reservoir an flüssiger Luft bis auf ca. 120 K abgekühlt werden. Eine Veränderung des Manipulatoraufbaus - thermische Isolierung von Probe und Manipulator - L mit Hilfe eines Glasblockes - resultierte in einer wesentlich verkürzten Abkühlzeit. Die erreichbare Mindesttemperatur lag dann bei ca. 90 K. Die Änderung erfolgte erst gegen Ende der Arbeit, so daß praktisch sämtliche Messungen bei 120 K (oder darüber) durchgeführt wurden.

Die beiden verwendeten Ni- Kristalle wurden nach den üblichen Verfahren präpariert:

Orientierung mit Laue-Aufnahmen ($\pm 0.2^\circ$), Polieren mit Diamantschleifpaste und nachfolgendes Elektropolieren.

Eine äußerst gründliche Reinigung der Proben erwies sich als Voraussetzung für reproduzierbare Messungen, da schon Spuren von Verunreinigungen die Eigenschaften des Adsorptionssystems verändern. Schwefel, Chlor und Sauerstoff konnten durch Beschuß mit Argonionen ("Sputtern") entfernt werden. Der Argondruck lag bei etwa 5×10^{-5} mbar, der Anteil an Restgas (hauptsächlich CO und CH₄) während des Sputterns bei höchstens 0.01 %. Trotzdem war nach längeren Sputterzeiten regelmäßig ein mehr oder minder hohes Kohlenstoffsignal (KLL-Übergang bei 272 eV) in den Augerspektren vorhanden. Zur Beseitigung dieser Verunreinigung wurde bei Raumtemperatur Sauerstoff (KLL-Übergang bei 503 eV) adsorbiert, bis das Auger- Peakhöhenverhältnis C : O ≈ 2 betrug. Bei

diesem Verhältnis sind gleichgroße Mengen an C und O vorhanden, weil sich die Wirkungsquerschnitte gerade umgekehrt verhalten /7/. Bei erhöhten Temperaturen ($T > 500 \text{ K}$) wird CO gebildet, das sofort desorbiert.

Die maximale H-induzierte Austrittsarbetsänderung und die Form der H_2 - Desorptionsspektren erwiesen sich als empfindlicher gegenüber Verunreinigungen als die Augerspektroskopie und dienten daher als die endgültigen Kriterien zur Beurteilung der Sauberkeit der Oberfläche.

2.2. Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) und Änderung der Austrittsarbeit ($\Delta \varphi$)

Beide Methoden wurden bereits beschrieben /31/, so daß hier nur einige Grundlagen und Änderungen des experimentellen Aufbaues besprochen werden sollen.

In TD - Experimenten wird durch Adsorption bei tiefen Temperaturen eine bestimmte Anfangsbedeckung θ_0 vorgegeben und anschließend mit konstanter Rate aufgeheizt. Bei genügend hoher Pumpgeschwindigkeit ist der Partialdruck p der desorbierenden Teilchen über dem Partialbasisdruck p_0 proportional zur Desorptionsrate /8/. Die Fläche unter den Desorptionsspektren stellt ein Maß für die relative Bedeckung dar:

$$\theta_0 \sim \int_{T_0}^{\infty} (p - p_0) dT \quad (2.1)$$

Erfolgt die Desorption über einen Ein-Stufen-Mechanismus, so lautet die Geschwindigkeitsgleichung für den Prozeß (Polanyi- Wigner- Gleichung:):

$$-\frac{dN}{dt} = N^x \cdot \nu \cdot \exp \left[-\frac{E_d}{R(T_0 + \beta t)} \right] \quad (2.2)$$

- N : Zahl der adsorbierten Teilchen zur Zeit t
 (normalerweise bezogen auf 1 cm^2)
 t : Zeit ab Beginn des Desorptionsexperimentes
 x : Reaktionsordnung der Desorption
 ν : Frequenzfaktor
 E_d : Aktivierungsenergie für die Desorption
 T_0 : Temperatur zu Beginn des Desorptionsexperimentes
 β : Heizrate

Sämtliche gängigen Auswerteverfahren zur Bestimmung von E_d und ν /8 -10/ beruhen auf Gleichung 2.2. Liegen kompliziertere Desorptionsmechanismen vor, so können diese Verfahren nicht angewandt werden. Die experimentellen Spektren können dann nur mit berechneten verglichen werden (siehe Abschnitt 4.3.2.1.2.).

Die Messung von Austrittsarbeitsänderungen erfolgte mit Hilfe der Schwingkondensatormethode nach Kelvin /11/, wobei eine selbstkompensierende Schaltung benützt wurde /12/. Der Einbau eines "Schwingers", der durch eine Spule innerhalb der UHV-Kammer getrieben wird /13/, brachte einige Vorteile gegenüber der früheren Anordnung mit externer Spule.

Die Austrittsarbeitsänderung durch adsorbierte Teilchen hängt von der Bedeckung N (Teilchen pro cm^2) und von dem Dipolmoment der Adsorbatkomplexe μ ($\text{C} \cdot \text{cm}$) ab. Behandelt man die Adsorbatschicht als unendlich ausgedehnte, homogene Doppelschicht von Ladungen, deren Abstand d (cm) beträgt, so gilt /14/ :

$$N \cdot \mu = g \cdot d \quad (2.3)$$

Zwischen der Ladungsdichte g und der Austrittsenergie-
änderung $\Delta\varphi$ ist folgender Zusammenhang gegeben:

$$g = \epsilon_0 \cdot d^{-1} \cdot \Delta\varphi \quad (2.4)$$

ϵ_0 : absolute Dielektrizitätskonstante
($8.85 \times 10^{-14} \text{ CV}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Aus 2.3 und 2.4 ergibt sich die Helmholtz- Gleichung:

$$\Delta\varphi = \epsilon_0^{-1} \cdot N \cdot \mu \quad (2.5)$$

Für bedeckungsunabhängiges Dipolmoment ist $\Delta\varphi$ nach Gleichung 2.5 der Bedeckung proportional, was für kleine Bedeckungen auch häufig experimentell beobachtet wird. Wird die Dichte der adsorbierten Teilchen größer, so beeinflussen sich die Oberflächendipole gegenseitig (Depolarisation) und 2.5 muß durch andere Beziehungen ersetzt werden /15/.

2.3. Beugung langsamer Elektronen (LEED)

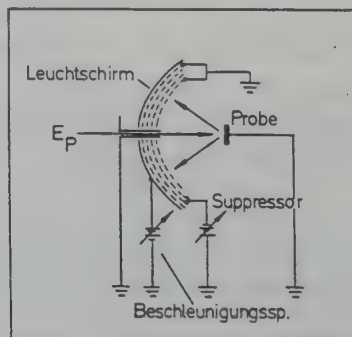
Die Beugung langsamer Elektronen war die wichtigste Methode, die im Rahmen dieser Arbeit zur Anwendung kam. Daher soll hier der experimentelle Aufbau genauer besprochen und auch darauf eingegangen werden, wie sich die strukturellen Eigenschaften realer Oberflächen auf die Intensitätsverteilung in den gebeugten Strahlen auswirken.

2.3.1. Versuchsanordnung

Abb. 2.1 zeigt schematisch die Meßanordnung für die Beugung langsamer Elektronen. Der Primärelektronenstrahl trifft auf die geerdete Probe im Zentrum der Optik (100° Kugelausschnitt). Die rückgestreuten Elektronen durchqueren den feldfreien Raum zum ersten Gitter der Optik, das ebenfalls geerdet ist. Die Abtrennung der inelastisch gestreuten Elektronen wird durch eine retardierende Spannung (Suppressor) am zweiten und dritten Gitter erreicht, die mit der Primärenergie variiert wird. Die übrigbleibenden elastischen Elektronen passieren das geerdete vierte Gitter, werden durch eine hohe positive Spannung (≤ 7 kV) stark beschleunigt und treffen auf den Fluoreszenzschirm, der mit einem speziellen Leuchtstoff beschichtet ist. So wird das Beugungsbild in Form von Lichtreflexen sichtbar.

Da niederenergetische Elektronen natürlich stark von Magnetfeldern abgelenkt werden, war die gesamte Optik mit Conetic-Folie umwickelt, die recht effektiv Streufelder abschirmt. Mit dieser Anordnung konnte bis hinab zu Primärenergien von 40 eV störungsfrei gearbeitet werden.

Abb. 2.1 :
Schema der
Versuchsanordnung
für LEED



Als Quelle für die Primärelektronen wurde eine sogenannte "off-axis"- Elektronenkanone verwendet. Die durch Glühemission von einer Wolfram- Kathode abgesandten Elektronen werden hier zunächst beschleunigt, vorfokussiert und dann um ca. 5° abgelenkt. Am Ende der Kanone erfolgt nochmalige Fokussierung, so daß ein recht gut gebündelter Strahl (abgetastete Probenfläche ca. 1 mm^2) monoenergetischer Elektronen (Halbwertsbreite der Energieverteilung ca. 1 % der Primärstrahlenergie) entsteht. In Bezug auf das hier verwendete Video- System hat diese Anordnung weiterhin den Vorteil, daß störendes Streulicht von der Kathode stark abgeschwächt wird. Die Elektronenkanone wurde von einem Netzgerät gespeist, das den Strahlstrom unabhängig von der Energie konstant hielt. Um Effekte wie elektronenstoßinduzierte Desorption möglichst zu vermeiden, wurde bei kleinen Strahlströmen gearbeitet. ($0.27 \mu\text{A}$).

2.3.2. Video- LEED- System

Abweichend vom herkömmlichen Verfahren der direkten Messung des Stromes der gebeugten LEED- Strahlen mit einem sogenannten Faraday- Becher, wurde die Information über die Intensitäten hier mit Hilfe eines Video- Systems gewonnen, das im folgenden kurz beschrieben werden soll (Abb. 2.2 zeigt das Blockdiagramm der verwendeten Anordnung): Vor dem Fenster der UHV- Kammer, das der LEED- Optik gegenüber liegt, wird eine Restlicht- Videokamera postiert. Das Kamerasignal wird einerseits einem Video- Monitor, auf dem so das Beugungsbild sichtbar wird und andererseits einem speziellen

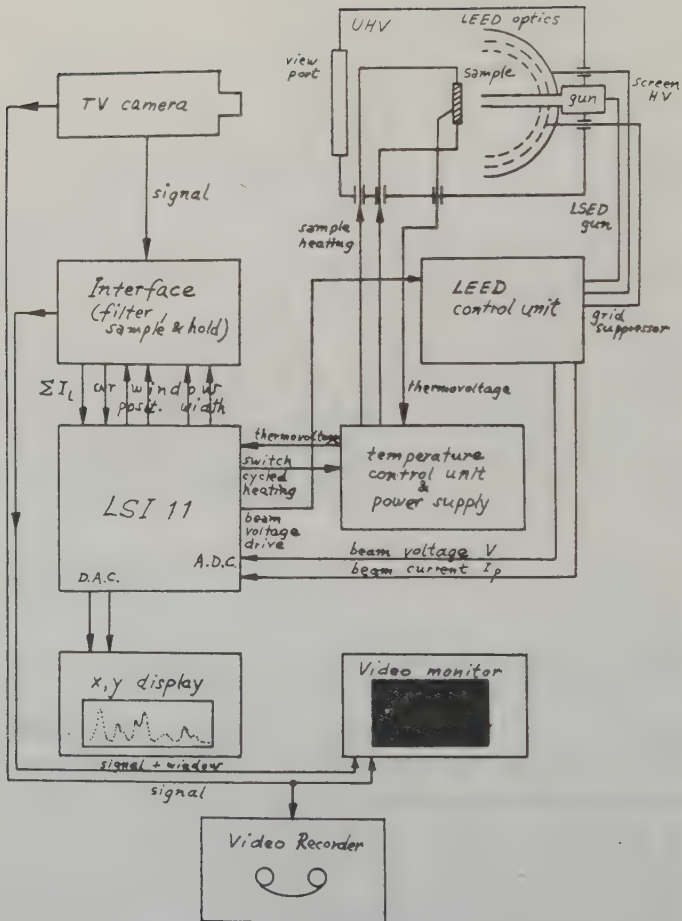


Abb. 2.2 : Blockdiagramm des Video- LEED- Systems

Interface zugeführt. Das Interface wiederum gibt die gewünschten Daten an einem Microcomputer (PDP 11) weiter, der den gesamten Prozeß steuert. Über Analog/Digital- Wandler wird die Zentraleinheit mit Informationen über die aktuelle Strahlspannung und Proben-temperatur versorgt und über Digital/Analog- Wandler werden die beiden Größen gesteuert.

Nach erfolgter Messung können die Kurven auf einem Oszilloskop oder auf dem Terminalbildschirm gezeigt werden bzw. auf Diskette abgespeichert werden. Der Bereich des Bildes (Fenster), in dem die Intensität bestimmt werden soll, kann vom Terminal aus gewählt werden, und wird mit Hilfe geeigneter Elektronik auf dem Video- Monitor zusammen mit dem Beugungsbild sichtbar gemacht.

Das eben beschriebene Video- System wurde von Lang et al. /16,17/ in Erlangen entwickelt. Die umfangreiche Software, von Dr. Behm erstellt, erlaubt vielseitige Anwendungen. Die Intensitäten können in Abhängigkeit von

- Primärstrahlenergie ($I = f(V)$),
- Proben-temperatur ($I = f(T)$) oder
- Zeit ($I = f(t)$)

aufgezeichnet werden. Summation über einen bestimmten Bereich des reziproken Gitters liefert integrale Intensitäten. Es kann aber auch nur über einen schmalen Bereich der Zeilen integriert werden und der resultierende Intensitätswert als Funktion der Bildzeilen abgespeichert werden. Dies ermöglicht die Messung der Intensitätsverteilung eines bestimmten Strahles im $\underline{k}$ -Raum ($\underline{k}$ Wellenvektor). Derartige Reflexprofile enthalten wesentlich mehr Information über die strukturellen Eigenschaften der Oberfläche als die integralen Intensitäten, was im nächsten Abschnitt näher diskutiert wird.

Die Digitalisierung des Kamerasignals, das in Abb. 2.3 dargestellt ist, erfolgt nach Passieren eines 2 MHz- Filters durch einen 13 MHz Video- A/D- Wandler. Jede Bildzeile wird so 730 mal abgetastet. Die Punkte werden paarweise zusammengefasst, so daß das gesamte Bild aus 280 Zeilen à 365 Punkten besteht. Die digitalisierte Intensität jedes Punktes kann Werte zwischen 0 und 511 annehmen (9 bit Auflösung). Im Bereich der vorher gesetzten Fenster werden die Werte der einzelnen Punkte von der Hardware zu einer Zeilensumme (16 bit) addiert. Weiterhin wird die Intensität des Untergrundes knapp oberhalb und knapp unterhalb des Fensters ermittelt und abgespeichert. In der Zeit zwischen zwei Messungen (≈ 20 ms) interpoliert die Software linear zwischen diesen beiden Werten und zieht die resultierenden Untergrundintensitäten in jeder Zeile von der Zeilensumme ab. Im Falle von Profilmessungen werden diese Werte direkt abgespeichert, im Falle von Messungen der integralen Intensität werden die Zeilensummen vorher zu einem Wert zusammengefaßt. Die Programme lassen ferner die Möglichkeit zu, über eine Anzahl von Bildern zu mitteln.

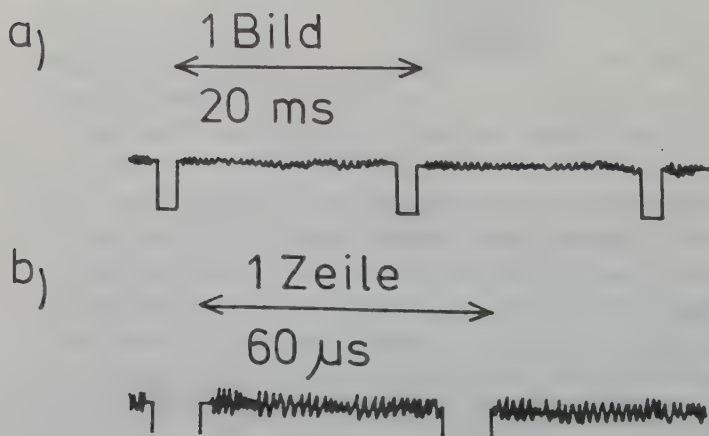


Abb. 2.3 : Schematische Darstellung des Kamerasignals

Bei I-V-Messungen ist es nötig, daß sich die Position des Fensters während der Messung verändert, da alle Reflexe mit zunehmender Energie auf den (0,0)- Reflex zulaufen. Daher wird neben der Intensität auch jeweils der Punkt maximaler Intensität im Fensterbereich bestimmt, sowie die aktuelle Strahlspannung gemessen. Nach Abspeicherung des Intensitäts- und Energiewertes wird die Strahlspannung um einen bestimmten Betrag erhöht (normalerweise 0.5 V) und das Fensterzentrum dorthin gesetzt, wo bei der vorherigen Energie die maximale Intensität innerhalb des Fensterbereiches lag. Schwierigkeiten können sich ergeben, wenn die Intensität des betreffenden Reflexes in einem größeren Energiebereich sehr gering ist, da das Fenster dann den Reflex möglicherweise "verliert". Daher wird unterhalb eines bestimmten Intensitätswertes das Fenster linear auf den (0,0)- Reflex zugeführt. Auf diese Weise kann eine I-V- Kurve über einen Bereich von 200 eV bei einer Schrittweite von 0.5 eV und Mittelung über acht Bilder in etwa einer Minute aufgenommen werden, also wesentlich schneller als mit dem Faraday- Becher.

Wie bereits erwähnt, werden Reflexprofile als Funktion der Bildzeilen abgespeichert. Physikalisch sinnvoll ist jedoch nur eine Angabe in Winkелеinheiten oder in Einheiten der Gittervektoren. Der Zusammenhang zwischen Zeilenabstand und Winkелеinheiten kann experimentell leicht ermittelt werden:

Man variiert die Primärenergie solange bis zwei Grundgitterreflexe in dem Profil liegen und mißt den Abstand der Intensitätsmaxima (in Einheiten des Zeilenabstandes). Aus der geometrischen Theorie der Beugung /14/ kann leicht der Winkel zwischen den beiden Strahlen berechnet und so der gewünschte Zu-

sammenhang hergestellt werden. Profilmessungen mit dem Video- System sollten immer möglichst im Schirmzentrum durchgeführt werden, da hier die Fehler durch die stattfindende Projektion des Kugelsegments in die Bildebene geringere Fehler hervorruft, als am Schirrand. Im derzeitigen Aufbau entspricht der Zeilenabstand einem Winkel von etwa 0.2° .

2.3.3. LEED an nicht-ideal geordneten Strukturen

Ein langsames Elektron, das in einen Festkörper eindringt, wird im Mittel an mehreren Atomen gebeugt, bevor es (u.U.) den Festkörper wieder verläßt und mit sich selbst interferiert (Interferenz mit anderen Elektronen spielt bei LEED keine Rolle) /18/.

Derartige Mehrfachstreueffekte werden in den dynamischen LEED- Theorien /19, 172/ berücksichtigt, die aber normalerweise nur im Rahmen von I-V- Analysen angewendet werden. In der Diskussion über die Auswirkungen von Defekten auf das Beugungsmuster wird fast immer auf die kinematische Näherung zurückgegriffen /180/, in der nur Einfachstreuprozesse eine Rolle spielen /173 - 175/. Im folgenden wird eine kurze Zusammenfassung der dies betreffenden Ergebnisse gegeben, was die Planung und Durchführung zukünftiger Experimente zur quantitativen Bestimmung von Inselverteilungen in Adsorbatschichten erleichtern sollte.

Für eine unendlich ausgedehnte, vollständig geordnete Oberfläche würde ein Beugungsexperiment mit einem perfekten Instrument unendlich schmale Strahlen liefern, die sich durch einen Satz von δ -Funktionen im $\underline{k}$ - Raum repräsentieren lassen. Das verwendete Instrumentarium zeigt natürlich einige Abweichungen

vom idealen Verhalten, was dazu führt, daß die gebeugten Strahlen immer eine gewisse Intensitätsverteilung besitzen /176, 177/. Die Primärelektronenquelle liefert Elektronen, deren Impuls weder dem Betrag noch der Richtung nach scharf definiert ist, was selbstverständlich zu einer Verbreiterung der gebeugten Strahlen führt. Im Falle der Detektion durch ein Video-System bestimmt hauptsächlich dieser Faktor die instrumentelle Auflösung, wenn bei Supressorspannungen gearbeitet wird, die unter 70-80% der Primärstrahlenergie betragen /177/.

Dem Einfluß des Instruments kann mathematisch durch eine sogenannte Faltung Rechnung getragen werden /176/:

$$\begin{aligned} J(\underline{S}) &= I(\underline{S}) * T(\underline{S}) = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} I(\underline{S} - \underline{R}) \cdot T(\underline{R}) \, d\underline{R} \end{aligned} \quad (2.6)$$

$\underline{S}$ ist dabei der Streuvektor :

$$\underline{S} = 2\pi\lambda^{-1} \cdot (\underline{k} - \underline{k}_0) \quad (2.7)$$

$I(\underline{S})$, das tatsächliche Reflexprofil, ist nur dann mit dem gemessenen Profil $J(\underline{S})$ identisch, wenn ein perfektes Instrument verwendet wird. In diesem Fall kann die sogenannte Instrumentenfunktion $T(\underline{S})$ durch eine δ -Funktion repräsentiert werden und die Faltung einer Funktion mit der δ -Funktion liefert die Funktion selbst. Umgekehrt erhält man $T(\underline{S})$, wenn das Beugungsexperiment an einer perfekt geordneten Oberfläche durchgeführt wird.

Die gewünschte Information über die Oberflächenstruktur enthält $I(\underline{S})$, das aus $J(\underline{S})$ durch Entfaltung erhalten werden kann. Dazu muß allerdings $T(\underline{S})$ bekannt sein. Die Bestimmung von $T(\underline{S})$ wird ausführlich in /178/ diskutiert.

Aus 2.6 erhält man durch Fourier-Transformation die entsprechenden Funktionen im Ortsraum - die Autokorrelationsfunktion $i(\underline{r})$ (aus $I(\underline{S})$) und die Übertragungsfunktion $t(\underline{r})$ (aus $T(\underline{S})$):

$$j(\underline{r}) = i(\underline{r}) \cdot t(\underline{r}) \quad (2.8)$$

Die Güte des verwendeten LEED-Instruments bestimmt $t(\underline{r})$ und damit die Entfernung über die Phasenbeziehungen auf der Oberfläche eine Rolle spielen. Für herkömmliche Instrumente werden Werte von ca. 50 - 200 Å gefunden /176,178/.

Die Autokorrelationsfunktion $i(\underline{r})$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein bestimmtes Strukturelement (z.B. streuendes Atom) am Ort $\underline{r}$ wiederzufinden. $i(\underline{r})$ enthält sämtliche strukturelle Information, die aus einem Beugungsexperiment gewonnen werden kann.

Nun soll darauf eingegangen werden, wie sich Defekte auf die tatsächlichen Reflexprofile $I(\underline{S})$ auswirken, und wie man in einfachen Fällen über $I(\underline{S})$ Rückschlüsse auf die Struktur der Adsicht ziehen kann. Zunächst seien kurz mögliche Defekte im Metallsubstrat diskutiert /179 - 181/.

Punktdefekte im Substratgitter führen zu einem Verlust an Intensität in den gebeugten Strahlen und zu einem Anwachsen der Untergrundintensität zwischen den Strahlen. Statistisch verteilte Stufen im Substratgitter bewirken eine Verbreiterung der Grundgitterreflexe, die von den Beugungsbedingungen (Primärstrahlenergie, Einfallswinkel) abhängt. Sind die Stufen untereinander korreliert, so wird bei manchen Energien eine Reflexaufspaltung beobachtet. Auch die Mosaikstruktur der Einkristalle bewirkt eine Verbreiterung der Grundgitterreflexe durch die sich ergebende Variation im

Einfallswinkel /180/.

Die Heterogenitäten im Metallsubstrat beeinflussen natürlich die Ordnung in der Adsicht, die durch die Wechselwirkungen der Adteilchen mit dem Substrat und durch die Wechselwirkungen der Adteilchen untereinander verursacht wird. In Chemisorptionssystemen führt die unterschiedliche Bindungsenergie der Adteilchen auf verschiedenen Adsorptionsplätzen häufig dazu, daß ausschließlich ein bestimmter Adsorptionsplatz besetzt wird /2,3/. Sind die Wechselwirkungen der Adteilchen untereinander attraktiv, so können sich (bei genügend tiefen Temperaturen) "Inseln" bilden. Dies sind geordnete Bereiche mit einer hohen Adteilchenkonzentration, die umgeben sind von Bereichen niedriger Bedeckung ("Meer").

Für eine einzelne Insel ergibt sich die wahre Halbwertsbreite w eines Reflexes zu /178/ :

$$w = \frac{0.888 \cdot \lambda}{M \cdot |\underline{a}| \cdot \cos \vartheta} \quad (2.9)$$

$M \cdot |\underline{a}|$ ist dabei die Größe der Insel in Richtung von $\underline{a}$ und ϑ der Beugungswinkel des betrachteten Strahles. Aus 2.9 ist zu erkennen, daß die Halbwertsbreite umgekehrt proportional zur Zahl der Streuer M ist. Man kann auch leicht zeigen /14/, daß die Profilhöhe I_p proportional zu M^2 und die integrale Intensität I proportional zu M ist :

$$I_p \sim M^2 \quad (2.10)$$

$$I \sim M \quad (2.11)$$

Aus Messungen der Halbwertsbreite können - bei bekannter Instrumentenfunktion - mit Hilfe von 2.9 Inselgrößen berechnet werden. 2.9 gilt aber nur für eine einzelne Insel, während in Wirklichkeit immer eine Verteilung von Inseln in Bezug auf deren Posi-

tion und Größe vorliegt. Die aus 2.9 berechneten Inselgrößen stellen daher lediglich eine obere Grenze für die tatsächliche Inselgröße dar /34/.

Profilmessungen können auch Informationen über die Inselgrößenverteilung liefern /178,182/. In der Regel wird dabei ein bestimmtes Modell zugrunde gelegt, das zu erwartende Profil berechnet, mit der Instrumentenfunktion gefaltet und mit dem experimentellen Profil verglichen. Das eigentliche Ziel, die Inselgrößenverteilung und die Positionsverteilung der Inseln zu bestimmen, wurde bisher nicht erreicht, da die instrumentellen Voraussetzungen hierzu noch nicht gegeben sind.

3. RESULTATE

In diesem Kapitel sollen die experimentellen Ergebnisse dargestellt werden. Diese sind der besseren Übersicht halber nach den verschiedenen Untersuchungsmethoden gegliedert. Im vierten Kapitel, der Diskussion, werden die Ergebnisse der thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS), der Änderung der Austrittsarbeit ($\Delta\varphi$) und der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) in Bezug auf die Struktur der Adsicht, die Kinetik und Energetik der Adsorption, sowie auf die Mechanismen der auftretenden Phasenumwandlungen zusammengefasst.

3.1. Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

3.1.1. Adsorption bei 120K

3.1.1.1. Variation des Bedeckungsgrades

Bei Temperaturen oberhalb von 30K erfolgt die Wasserstoffadsorption auf Übergangsmetalloberflächen in der Regel nicht-aktiviert sowie unter Dissoziation des H_2 -Moleküls /20/. Dies gilt auch für die Ni(110)-Oberfläche, was schon lange bekannt ist und auch die Resultate der Arbeit bestätigen.

Während des Desorptionsvorganges müssen dann umgekehrt zwei H-Atome zum Molekül rekombinieren. Oftmals ist dieser Schritt geschwindigkeitsbestimmend, und die Desorption folgt einer Kinetik zweiter Ordnung /21/. In einem solchen Falle verschiebt sich die Temperatur, bei der die Desorptionsrate maximal (Desorptionsmaximum) ist, mit steigender Anfangsbedeckung zu niedrigeren Werten. Wesentlich komplizierter erscheinen dagegen die Desorptionsspektren in Abb. 3.1. . Bei einer Adsorptionstemperatur von 120 K wurden folgende H_2 -Dosen angeboten : 0.08 , 0.17 , 0.25 , 0.35 , 0.44 , 0.53 , 0.61 , 0.70 , 0.80 , 0.90 , 1.0 , 1.2 , 1.5 und 2.0 L . Hierbei ent-

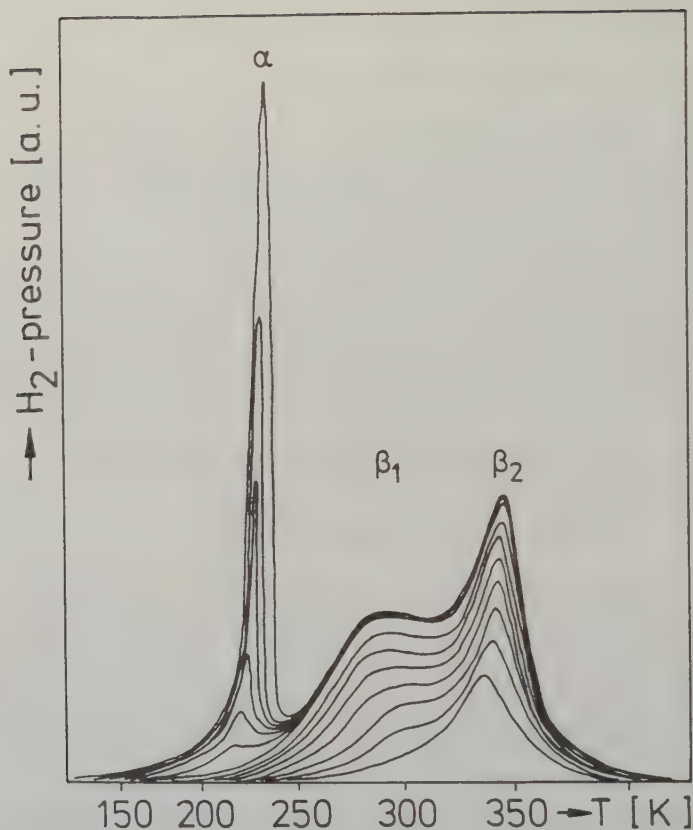


Abb. 3.1 : Serie von TD - Spektren nach Wasserstoff-adsorption bei 120 K

spricht steigende Dosis steigender Fläche unter den Spektren. Die korrespondierenden Bedeckungsgrade (siehe Abschnitt 3.1.1.4.) bestimmen sich zu: 0.13, 0.27, 0.39,

0.55, 0.68, 0.82, 0.90, 0.98, 1.05, 1.11, 1.17, 1.28, 1.39, und 1.5. Die Heizrate betrug in allen Fällen 6K/s. Es hat sich eingebürgert, die verschiedenen "Peaks" in Desorptionsspektren mit griechischen Buchstaben zu kennzeichnen. Die drei hier erkennbaren Desorptionszustände nennt man daher (etwas willkürlich) α , β_1 und β_2 . Diese Bezeichnung hat ihre Ursache darin, daß der β_1 -Zustand als Schulter des β_2 -Zustandes aufgefaßt werden kann und daß beide von kleinen Bedeckungen an zusammen aufgefüllt werden. Wie später gezeigt werden soll, sind die beiden β -Desorptionen jedoch völlig verschiedenen Ursprungs und " α , β , γ " wäre wohl eine angemessenere Bezeichnung für die drei Zustände. Im folgenden werden die herkömmlichen Namen aber weiterverwendet.

Die augenfälligste Erscheinung in den Spektren von Abb. 3.1 ist der schmale α -Zustand mit einer Halbwertsbreite von ca. 20K. Normalerweise liegen die Werte für assoziative H_2 -Desorption bei etwa 100K und darüber.

Wie aus Abb. 3.1. zu ersehen ist, wird der α -Zustand erst bei Bedeckungsgraden (θ) oberhalb von eins beobachtet. Das Desorptionsmaximum verschiebt sich von 213K bei $\theta=1.05$ auf einen Wert von 234K bei der Sättigungsbdeckung von $\theta=1.5$ (zur Frage des Bedeckungsgrades siehe Abschnitt 3.1.1.4.). Dieses Verhalten und die Form des Peaks ist typisch für eine Desorptionskinetik mit einer Ordnung zwischen null und eins. Die Aktivierungsenergie für die Desorption E_d läßt sich aus der Temperatur T_{MAX} abschätzen, bei der die höchste Desorptionsrate auftritt:

$$E_d = 0.25 \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot T_{MAX} \quad (3.1)$$

Gleichung 3.1. gilt streng nur für Desorption 1. Ordnung mit einem "normalen" Frequenzfaktor von 10^{13} s^{-1} . 3.1. liefert einen Wert von 55 kJ/mol für die α -Desorption. Es wurde auch eine Auswertung nach einer Reaktionsordnung von 1/2 durchgeführt, die allerdings keine vernünftigen Ergebnisse erbrachte. Sämtliche

Punkte liegen sehr dicht zusammen. Etwas besser gelingt eine Auftragung nach nullter Ordnung (Logarithmus der Desorptionsrate gegen reziproke Temperatur). In dem Diagramm ergeben sich jedoch zwei Äste mit unterschiedlicher Steigung. Aus dem steileren der beiden ($200\text{K} < T < 230\text{K}$) läßt sich eine Aktivierungsenergie für die Desorption von 27 kJ/mol errechnen. Der genaue Zahlenwert ist von keiner großen Bedeutung für die Interpretation der Meßergebnisse.

Das Desorptionsmaximum des β_1 -Zustandes liegt bei hohen Bedeckungen bei etwas niedrigeren Temperaturen als bei kleinen Bedeckungen, wie man es für eine Desorption zweiter Ordnung erwartet. Für den β_2 -Zustand gilt gerade das Umgekehrte: das Maximum schiebt mit zunehmender Bedeckung von ca. 335 K bis auf 350 K . Die Desorptionsrate fällt aber nach Erreichen des Maximums nicht so stark ab wie im Falle des α -Zustandes. Wiederum kann für dieses Verhalten eine Reaktionsordnung kleiner eins verantwortlich sein, ebenso gut jedoch eine Desorptionsordnung von eins mit einer Aktivierungsenergie, die mit der Bedeckung steigt, was durch attraktive Wechselwirkungen zwischen den Adteilchen verursacht werden kann.

Sowohl β_2 - als auch β_1 -Zustand entziehen sich den gängigen Methoden der Auswertung von TD-Spektren, die es erlauben, Frequenzfaktor und Aktivierungsenergie der Desorption zu bestimmen (der Grund hierfür wird im nächsten Abschnitt klar). Mit Hilfe der Faustformel (Gleichung 3.1.) können die Werte für die Aktivierungsenergie der Desorption jedoch grob abgeschätzt werden. Die Temperatur mit maximaler Desorptionsrate liegt für die β_1 -Desorption bei 280 K , für die β_2 -Desorption bei ca. 340 K . Es ergeben sich so 70 bzw. 85 kJ/mol . Um die Aktivierungsenergie der Desorption aus dem β_2 -Zustand genauer

zu bestimmen wurde im Rahmen dieser Arbeit die Methode der "isothermen Desorption" angewendet (siehe Abschnitt 3.2.1.3.)

3.1.1.2. Irreversibilität bei Adsorptions-Heiz- Zyklen

Um die Prozesse, die der α -Desorption zugrunde liegen, weiter zu durchleuchten wurde folgendes Experiment durchgeführt:

Die Probe wurde bei 120 K gesättigt, mit konstanter Heizrate auf 240 K geheizt und dabei das thermische Desorptionsspektrum für H_2 in diesem Temperaturbereich mitgeschrieben. Anschließend wurde die Probe wieder auf 120 K abgekühlt und mit Wasserstoff gesättigt. Dieser Vorgang wurde fünfmal wiederholt.

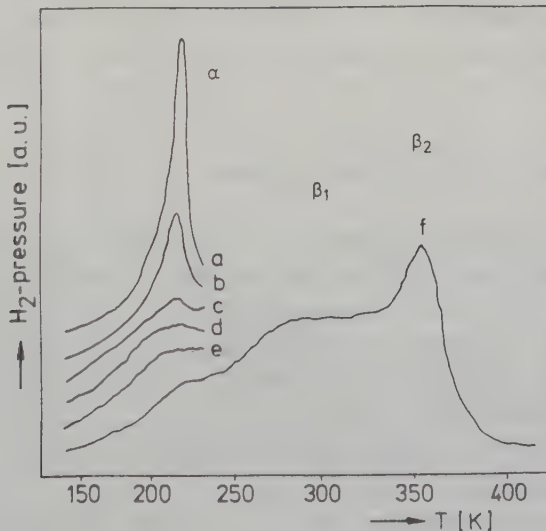


Abb. 3.2 : TD - Spektren bei Adsorptions - Heiz -
Zyklen (siehe Text)

Im einfachsten Fall wäre bei einem derartigen Experiment zu erwarten, daß der desorbierende Wasserstoff bei der nachfolgenden Sättigung wieder nachgeliefert wird und sich daher identische TD-Spektren ergeben.

Anders hingegen das Ergebnis im vorliegenden Fall (Abb. 3.2.):

Die Desorption aus dem α -Zustand wird von Zyklus a bis e immer geringer und bleibt schließlich konstant bei einem vernachlässigbar kleinen Wert.

Nach der letzten Adsorption wurde bis 500 K geheizt und das gesamte TD-Spektrum (f) aufgezeichnet. Die beschriebene Prozedur beeinflusst demnach β_1 - und β_2 -Zustand kaum.

Im Gegensatz dazu scheint die Fläche für den im α -Peak desorbierenden Wasserstoff durch einen langsamen, irreversiblen Prozeß "vergiftet" worden zu sein. Die Beschreibung von parallelen LEED-Untersuchungen, mit deren Hilfe genauere Interpretationen möglich werden, erfolgt in Abschnitt 3.3.2.1.2. .

3.1.1.3. Variation der Heizrate

Bis zu Bedeckungen von $\Theta = 1.0$ sind in den TD-Spektren der Fig. 3.1. nur die beiden β -Desorptionszustände vorhanden. Ein zunächst etwas überraschendes Ergebnis lieferte ein Experiment, in dem bei konstanter Anfangsbedeckung von $\Theta = 1.0$ thermische Desorptionsspektren mit unterschiedlicher Heizrate aufgezeichnet wurden. Das Ergebnis ist in Fig. 3.3. wiedergegeben.

Qualitativ läßt sich sofort erkennen, daß sich das Besetzungsverhältnis von β_1 - und β_2 - Zustand umkehrt:

Während bei der kleinsten Heizrate von 1.6. K/s klar

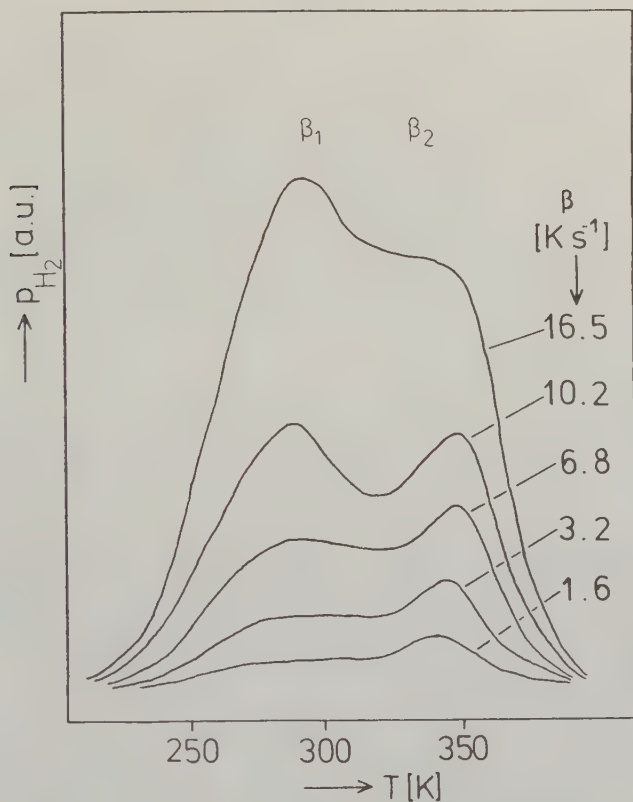


Abb. 3.3 : TD - Spektren mit unterschiedlichen Heiz-
raten bei konstanter Anfangsbedeckung ($\theta = 1$)

der β_2 -Zustand dominiert, ist bei der höchsten Heizrate (16.5 K/s) der β_1 -Zustand größer. Es scheint also einen Reaktionsweg zu geben, auf dem " β_1 -Wasserstoff" in " β_2 -Wasserstoff" umgewandelt werden kann.

3.1.1.4. Bedeckungsgrad und Haftkoeffizient

Die Fläche unter den Desorptionsspektren stellt ein Maß für die ursprünglich (d.h. vor Beginn des Desorptionsexperiments) adsorbierte Stoffmenge dar. Es ist heute üblich, Bedeckungsgrade auf die Anzahl der Substratatome in der obersten Schicht zu beziehen, wann immer das möglich ist. In unserem Fall gelang dies mit Hilfe von zeitabhängigen LEED-Messungen (Abschnitt 3.3.1.1.1.):

Man findet, daß im Zuge der H_2 -Adsorption bei 120 K eine sogenannte $(2 \times 1)p1g1$ -Struktur durchlaufen wird. Die Elementarzelle dieser Struktur muß nun mindestens zwei H-Atome enthalten, um der $p1g1$ -Symmetrie genügen zu können, und zwei Atome in einer (2×1) -Elementarzelle bedingen gerade einen Bedeckungsgrad von eins. Es wurde nun jene Dosis bestimmt, bei der die Zusatzreflexe der (2×1) -LEED-Struktur ihre maximale Intensität erreichen und das korrespondierende TD-Spektrum aufgenommen. Damit war die dem Bedeckungsgrad eins entsprechende TD-Fläche bestimmt, was ermöglichte, im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich absolute Bedeckungsgrade im obigen Sinne anzugeben. Unsere Eichung des Bedeckungsgrades wurde kürzlich von Jackman et al /23/ mit Hilfe einer unabhängigen Methode -Nuclear Reaction Analysis (NRA)- bestätigt.

Durch Integration der TD-Spektren von Fig. 3.1' kann nun der Bedeckungsgrad als Funktion der angebotenen Dosis dargestellt werden (Fig. 3.4). Es ergibt sich zunächst ein linearer Bereich für Bedeckungen kleiner 0.8 und danach eine immer flacher werdende Kurve, bis die Fläche schließlich, nach einer Dosis von ca. 2 L, gesättigt ist. Die dann erreichte Bedeckung beträgt 1.5. Bedeckungsgrade größer eins sind für Wasserstoffadsorption auf Übergangsmetalloberflächen

keine Seltenheit. So kann die W(100)-Oberfläche sogar zwei Monoschichten Wasserstoff aufnehmen /24/. Aus der Θ -Dosis-Korrelation lassen sich Aussagen über den Haftkoeffizienten machen. Dazu muß zunächst die Grundgleichung der Adsorptionskinetik vorgestellt werden.

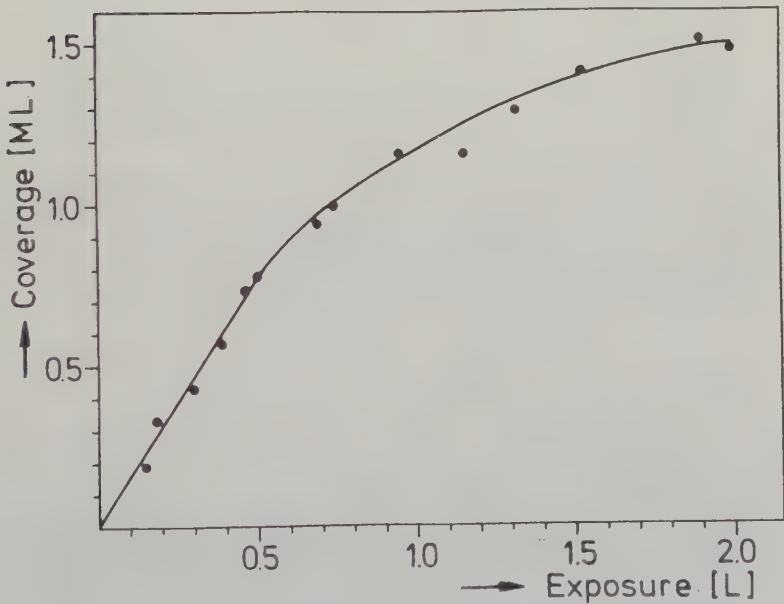


Abb. 3.4 : Θ - Dosis - Relation für die Adsorption bei 120 K

Für nichtaktivierte, dissoziative Adsorption gilt bei konstanter Temperatur:

$$\frac{d\theta}{dt} = s(\theta) \cdot I \quad (3.2a)$$

$$I = 2p \, g^{-1} (2\pi mkT_G)^{-1/2} \quad (3.2b)$$

$s(\theta)$ gibt den Verlauf des Haftkoeffizienten mit der Bedeckung θ wider und I stellt die Auftreffrate eines Gases der Temperatur T_G und des Druckes p auf eine Oberfläche der Flächendichte g dar. Der Faktor zwei trägt der Tatsache Rechnung, daß H_2 dissoziativ adsorbiert.

Differenziert man nun die θ - Dosis - Korrelation und bezieht auf die Anfangssteigung, so erhält man daraus direkt $s(\theta)/s_0$.

Der Anfangshaftkoeffizient s_0 wurde im vorliegenden Falle zu 0.75 bestimmt. Die Genauigkeit dieser Angabe ist aber nicht sehr groß ($\pm 30\%$), da unser Ionisationsmanometer nicht geeicht ist. Winkler /25/ gibt einen Wert von $0.96 \pm 10\%$ an.

Der Verlauf der Funktion $s(\theta)/s_0$ ist in Fig. 3.5 wiedergegeben (gefüllte Kreise).

Der Haftkoeffizient bleibt bis $\theta_H \approx 0.8$ auf seinem Anfangswert (linearer Bereich in Fig. 3.4) und stellt damit ein schönes Beispiel für die Adsorption über einen sogenannten "Precursorzustand" dar /26, 27, 28 /, worauf in der Diskussion eingegangen wird. Für eine Langmuir-Kinetik /29/ wäre dagegen ein Abfall mit $(1-\theta)^2$ zu erwarten, was hier sicherlich nicht zutrifft.

Im Bedeckungsbereich zwischen 0.8 und 1.0 fällt der Haftkoeffizient bis auf 40% des ursprünglichen Wertes ab. Hier wird wieder ein (weniger ausgeprägtes) Plateau erreicht und ab $\theta \approx 1.3$ fällt der Haftko-

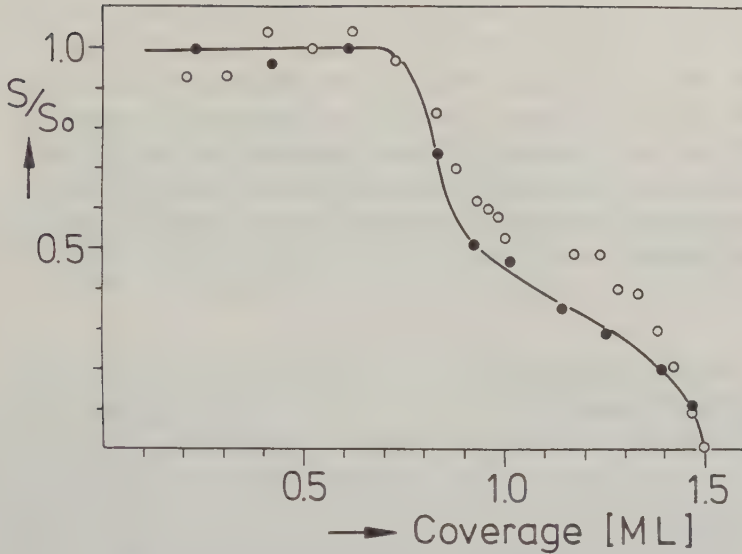


Abb. 3.5 : Relativer Haftkoeffizient als Funktion der Bedeckung durch

- Differentiation von Abb. 3.4
- Differentiation von Abb. 3.8

effizient dann recht schnell gegen null. Es scheint, als ob oberhalb von $\theta = 1.0$ ein Prozeß möglich würde, der die Adsorption von weiterem Wasserstoff ermöglicht.

Eine weitere Möglichkeit, den Haftkoeffizienten zu bestimmen (offene Kreise in Abb. 3.5), wird in Abschnitt 3.2.1.1. diskutiert.

3.1.2. Adsorption bei höheren Temperaturen

Wie später dargestellt wird, ändern sich die Eigenschaften der Ni(110)-Fläche recht drastisch, wenn nicht bei 120 K, sondern oberhalb von 200 K Wasserstoff angeboten wird. Es wurden daher zwei weitere Serien von thermischen Desorptionsspektren aufgenommen, in denen die Adsorptionstemperatur bei 230 K bzw. 260 K gehalten wurde.

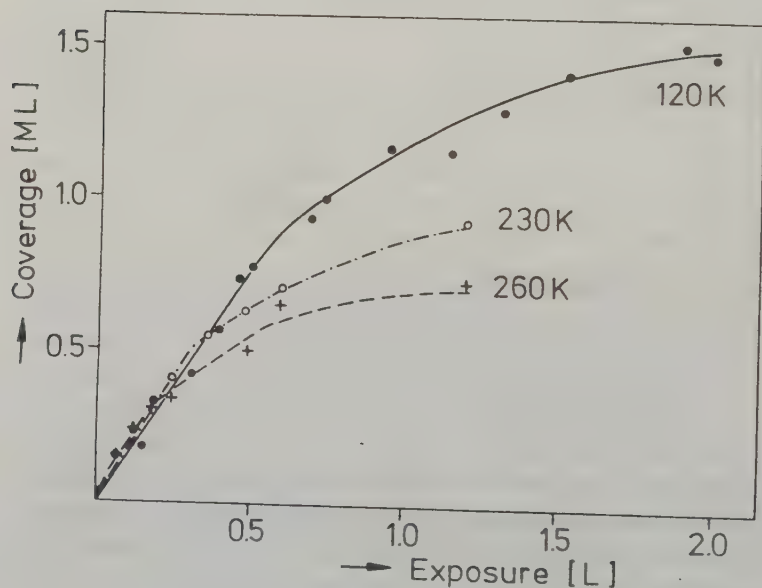


Abb. 3.6 : Bedeckungsgrad als Funktion der angebotenen Dosis bei Adsorptionstemperaturen von 120 K, 230 K und 260 K

In Abb. 3.6 sind die Ergebnisse in Form der Θ - Dosis - Korrelationen für die drei Temperaturen (120 K , 230 K , 260 K) dargestellt. Die Normierung der Spektren erfolgte dabei so, daß die Kurven für 230 K und 260 K dieselbe Anfangssteigung aufweisen, wie diejenige für eine Adsorptionstemperatur von 120 K . Eine Molekularstrahluntersuchung /30/ , in der bewiesen wird, daß der Anfangshafteffizient zwischen 140 K und 700 K konstant ist, rechtfertigt dieses Vorgehen.

Im Bereich kleiner Bedeckung liegt auch hier wieder ein linearer Zusammenhang zwischen der angebotenen Dosis und dem Bedeckungsgrad vor. Allerdings flachen die Kurven schon bei $\Theta = 0.55$ (230 K) bzw. bei $\Theta = 0.35$ ab.

Die vorgestellten Θ - Dosis - Korrelationen dienen zur Bestimmung des Verlaufs von $\Delta\varphi$ (Änderung der Austrittsarbeit) mit dem Bedeckungsgrad bei verschiedenen Adsorptionstemperaturen (siehe Abschnitt 3.2.1.2.)

Abb. 3.7. zeigt einen Vergleich von TD-Spektren. Einmal wurde die Probe bei einer konstanten Temperatur von 120 K gesättigt (durchgezogene Linie), das andere Mal langsam (0.3 K/s) in einer Atmosphäre von 1.3×10^{-7} mbar abgekühlt (gestrichelte Linie). Zunächst fällt auf, daß im letzteren Falle der α - Zustand nur mehr rudimentär vorhanden ist, während mehr Wasserstoff im β_2 -Zustand desorbiert. Im mittleren Temperaturbereich (β_1 - Zustand) bleibt die Desorptionsrate nahezu unverändert. Auch die Fläche unter den beiden Spektren unterscheidet sich kaum. Sie ist für die bei 120 K gesättigte Probe etwas größer. Die aus den Flächen bestimmten Bedeckungsgrade betragen 1.5 bzw. 1.47 .

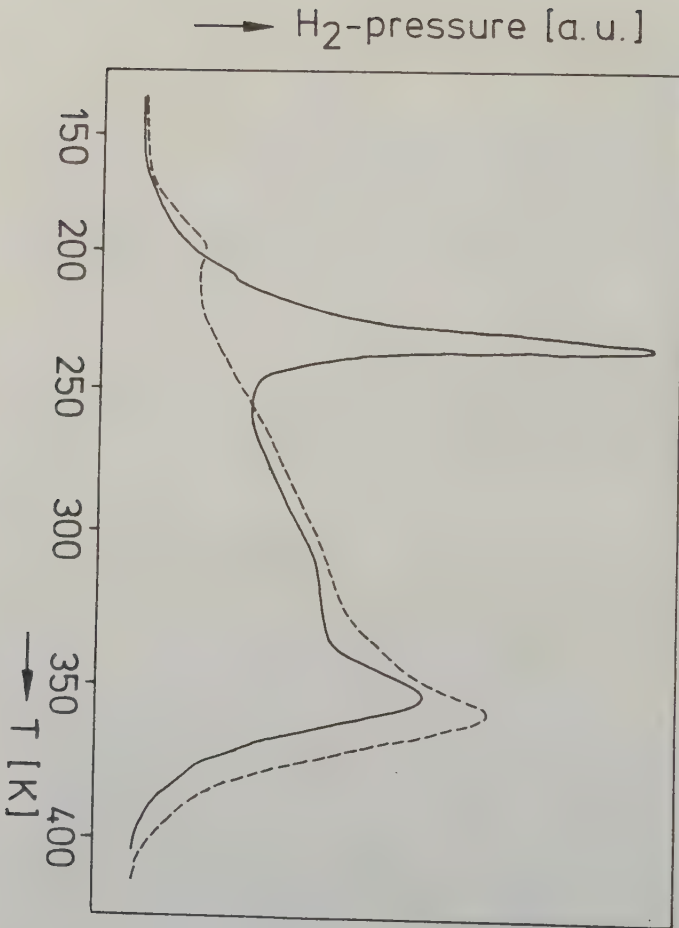


Abb. 3.7 : Vergleich der TD - Spektren nach Adsorption bei 120 K und langsamen Abkühlen in $p_{H_2} = 1.3 \times 10^{-7}$ mbar (gestrichelte Linie)

3.2. Änderung der Austrittsarbeit ($\Delta\varphi$)

3.2.1. Zeitabhängige Messungen

3.2.1.1. Adsorption bei 120 K

Mit Hilfe des in Abschnitt 2 beschriebenen Aufbaus konnte die Änderung der Austrittsarbeit durch die Adsorption von Wasserstoff kontinuierlich verfolgt werden. Abb. 3.8. zeigt den Verlauf von $\Delta\varphi$ mit der Dosis.

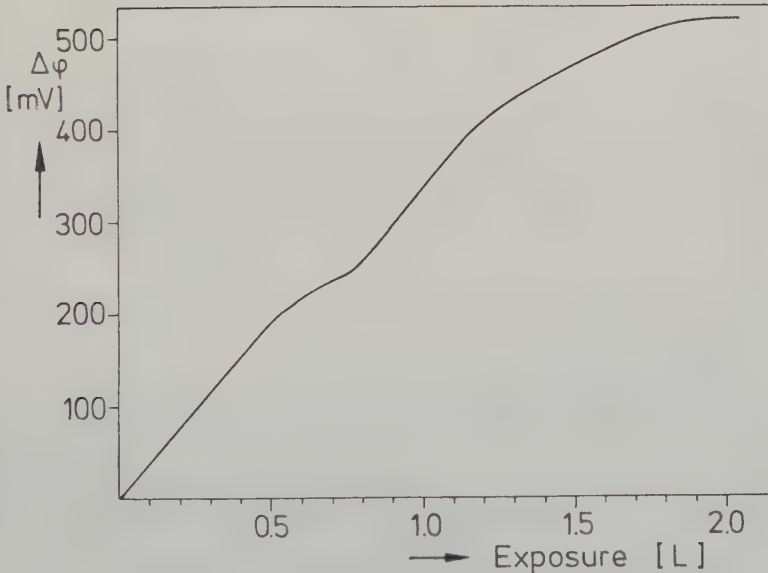


Abb. 3.8 : Austrittsarbeitsänderung bei der Adsorption von Wasserstoff (120 K)

Wie auf vielen Übergangsmetallflächen üblich /20/, so erhöht Wasserstoff auch hier die Austrittsarbeit, was durch einen Übergang von negativer Ladung vom Metall an die Adsicht hervorgerufen wird.

$\Delta\psi$ steigt zunächst (bis zu einem Wert von 200 mV) linear mit der Dosis an und durchläuft dann einen charakteristischen "Knick". Es folgt ein wiederum nahezu linearer Bereich zwischen 280 und 380 mV. Der Maximalwert von 520 mV wird nach ca. 2 L erreicht.

Mit Hilfe des bekannten Zusammenhangs von Bedeckungsgrad und Dosis (Abb. 3.4) läßt sich auch der Verlauf von $\Delta\psi$ mit θ angeben (Abb. 3.9).

Man erkennt zwei lineare Bereiche für $0 < \theta < 1.0$ und $1.1 < \theta < 1.5$. In diesen Bereichen kann der relative Haftkoeffizient $s(\theta)/s_0$ direkt aus der $\Delta\psi$ - Dosis-korrelation durch graphisches Differenzieren bestimmt werden (offene Kreise in Fig. 3.5). Die Übereinstimmung mit dem Verlauf, der durch Differentiation der Funktion θ (Dosis) erhalten wurde, ist recht gut. Nur für Bedeckungsgrade knapp oberhalb von eins ist ein ausgeprägteres Plateau vorhanden.

Aus dem linearen Zusammenhang zwischen $\Delta\psi$ und θ im Bereich $0 < \theta < 1$ läßt sich schließen, daß das mittlere Dipolmoment pro Adsorptionskomplex in diesem Bereich konstant ist. Es berechnet sich nach der Helmholtz-Gleichung 3.5 zu 0.06 Debye (1.9×10^{-31} Cm). Für die Wasserstoffadsorption auf Ni (111) wurde ein etwas kleinerer Wert von 0.05 Debye gefunden /31/. Mögliche Erklärungen hierfür sind ein größerer Ladungsübergang oder ein längerer Bindungsabstand im vorliegenden Fall.

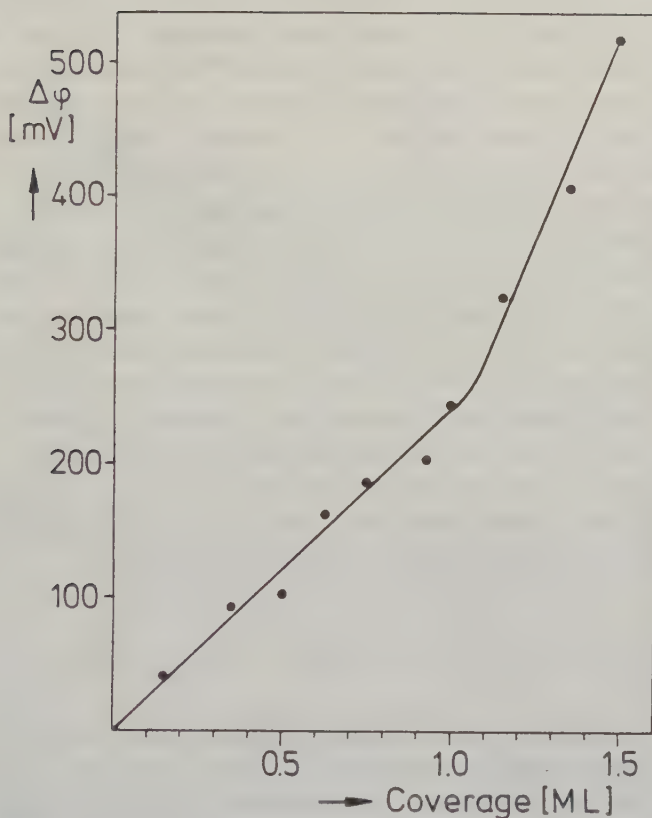


Abb. 3.9 : Bedeckungsgradabhängigkeit von $\Delta\varphi$ (120 K)

Wie in Abschnitt 4.4. erklärt wird, setzt sich der steile Anstieg von $\Delta\varphi$ zwischen $\theta = 1.0$ und 1.5 aus zwei Anteilen zusammen. Aus der Sättigungsbedeckung von 1.5 und dem zugehörigen $\Delta\varphi$ -Wert von 520 mV errechnet sich ein durchschnittliches Dipolmoment von 0.08 Debye (2.7×10^{-31} Cm) für die voll bedeckte Fläche. Wäre das Dipolmoment im gesamten Bedeckungs-

bereich konstant 0.06 Debye, so hätte die Austritts-
arbeitsänderung bei einem Bedeckungsgrad von 1.5 nur
360 mV betragen. Ein Anteil von 160 mV kommt somit
auf anderem Weg zustande, als über die Adsorption
auf den Plätzen, die für $\theta < 1$ besetzt werden (siehe
hierzu Abschnitt 4.2.2.1.). Im wesentlichen sind
drei Erklärungsmöglichkeiten denkbar:

- Es tritt eine Rekonstruktion der Metallunterlage
ein, wie im System W(100)/H /24/.
- Es werden oberhalb von $\theta = 1$ andere Adsorptions-
plätze besetzt, was z.B. für die Adsorption von
Wasserstoff auf Pd(100) angenommen wurde /32/ .
- Durch eine Umordnung in der Adschicht wird das
Dipolmoment aller Adsorptionskomplexe erhöht,
wie im System Pd(100)/CO /92/ .

Erst LEED - Resultate ermöglichen hier eine Entschei-
dung (Abschnitte 3.3.1.1. und 3.3.3.) .

3.2.1.2. Adsorption bei höheren Temperaturen

Wie bereits erwähnt, ist der Anfangshaftkoeffizient
für die Wasserstoffadsorption auf Ni(110) sehr hoch,
nämlich nahe eins und außerdem temperaturunabhängig.
Dieser hohe Wert wird bei 120 K weiterhin bis Bedek-
kungen von 0.8 (entsprechend einem $\Delta\varphi$ von 190 mV)
beibehalten. Daher überrascht das Ergebnis eines Ex-
periments, in dem für verschiedene Probentemperaturen,
aber konstanten Wasserstoffdruck (7.2×10^{-9} mbar)
die Änderung der Austrittsarbeit aufgezeichnet wurde
(Abb. 3.10).

$\Delta\varphi$ steigt für höhere Adsorptionstemperaturen zunächst
stärker an als für niedrige. Dieser Effekt kann sicher
nicht auf einer erhöhten Bedeckung aufgrund eines
größeren Haftkoeffizienten beruhen, sondern muß durch
ein verändertes durchschnittliches Dipolmoment zu-
standekommen.

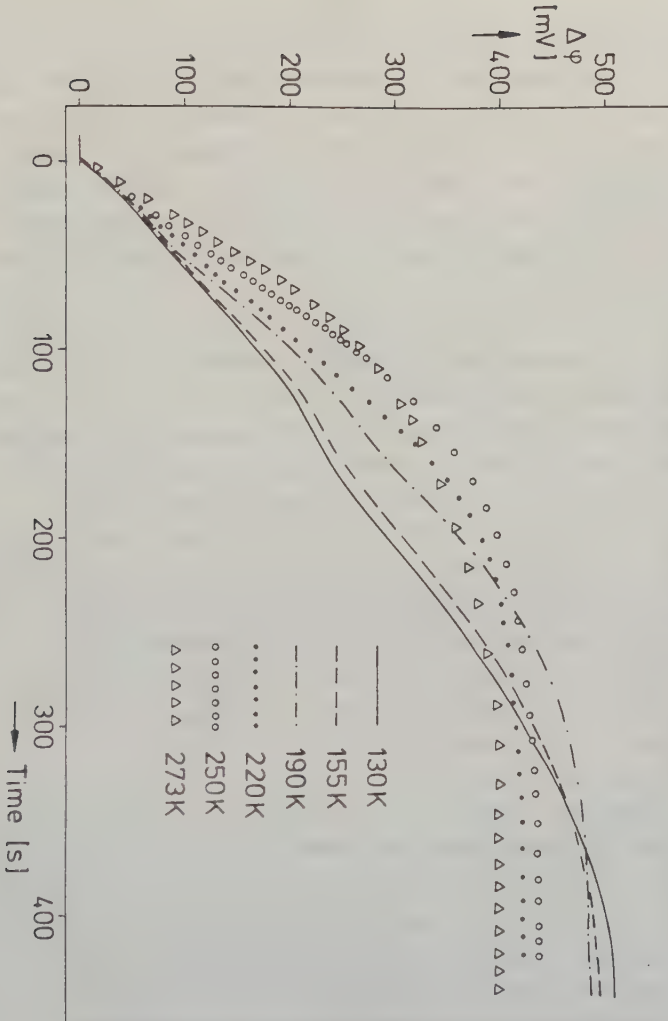


Abb. 3.10 : $\Delta\varphi$ während der Wasserstoffadsorption
 ($p = 6.5 \times 10^{-9}$ mbar) bei verschie-
 denen Temperaturen

Betrachtet man die Kurven der Abb. 3.10 genau, so stellt man fest, daß die Anfangssteigung in allen Fällen dieselbe ist. Mit steigender Temperatur beginnen die Kurven nur bei immer kleineren Dosen (und damit Bedeckungen) zu größeren $\Delta\psi$ - Werten hin "abzubiegen". Der Prozeß, der zur Bildung des höheren Dipolmoments pro Adsorbatkomplex führt, ist offensichtlich thermisch aktiviert.

Die maximale Austrittsarbeitsänderung bei 130 K übertrifft diejenigen bei höheren Adsorptionstemperaturen allerdings wieder. Der Grund hierfür liegt in der bei hohen Proben temperaturen und Bedeckungen auftretenden Desorption. In Einklang mit früheren Messungen /21/ wird bei 300 K und einem Gleichgewichtsdruck von 5.2×10^{-7} mbar Wasserstoff ein maximales $\Delta\psi$ von 520 mV (wie bei 130 K) erzielt.

Aus Abb. 3.10 ist weiterhin ersichtlich, daß ab Adsorptionstemperaturen von 220 K der charakteristische "Knick" in den Kurven fehlt. Die für eine Interpretation unerläßlichen LEED - Ergebnisse hierzu finden sich in Abschnitt 3.3.1.2. .

Mit Hilfe des in Kapitel 3.1.2. dargestellten funktionalen Zusammenhangs zwischen dem Bedeckungsgrad und der Dosis bei 230 K und 260 K, läßt sich für diese Adsorptionstemperaturen auch der Verlauf von $\Delta\psi$ mit der Bedeckung angeben. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.11 zusammengefaßt, wobei zum Vergleich auch die Kurve für 120 K noch einmal gezeigt ist. Es muß darauf hingewiesen werden, daß die $\Delta\psi$ - Experimente in einem kürzeren Zeitraum durchgeführt wurden als die TD - Experimente, so daß bei der Interpretation des Diagramms 3.11 Vorsicht geboten ist.

Man sieht hier noch deutlicher das Abknicken bei ca. 100 mV (230 K) bzw. bei ca. 50 mV (260 K), wo der

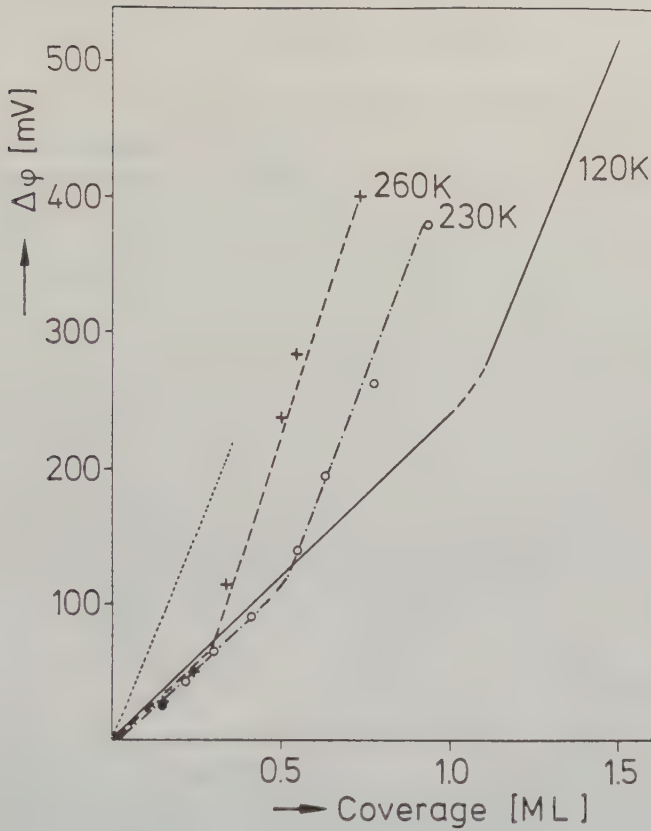


Abb. 3.11 : $\Delta\phi$ in Abhängigkeit von der Bedeckung bei 120 K , 230 K und 260 K

Prozeß einsetzt, der zur Erhöhung des durchschnittlichen Dipolmoments führt. Wieder sind, wie im Falle der Adsorption bei 120 K, mehrere Erklärungsmöglichkeiten gegeben.

3.2.1.3. Drucksprung - Experimente aus dem Adsorptions- Desorptions - Gleichgewicht

Bei der Auswertung von TD - Spektren zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Desorption müssen im allgemeinen Annahmen über die Reaktionsordnung gemacht werden. Dies trifft nicht für die nachfolgend beschriebene Methode der "isothermen Desorption" zu.

Die Kristalloberfläche wird hierbei einem bestimmten Wasserstoffdruck ausgesetzt, so daß sich bei der gewählten Temperatur eine Gleichgewichtsbedeckung einstellt. Dann wird der Wasserstoffdruck plötzlich reduziert und die Abnahme der Bedeckung z.B. über $\Delta\varphi$ beobachtet. Die Messung wird dann für eine konstante Anfangsbedeckung bei verschiedenen Temperaturen wiederholt (Abb. 3.12).

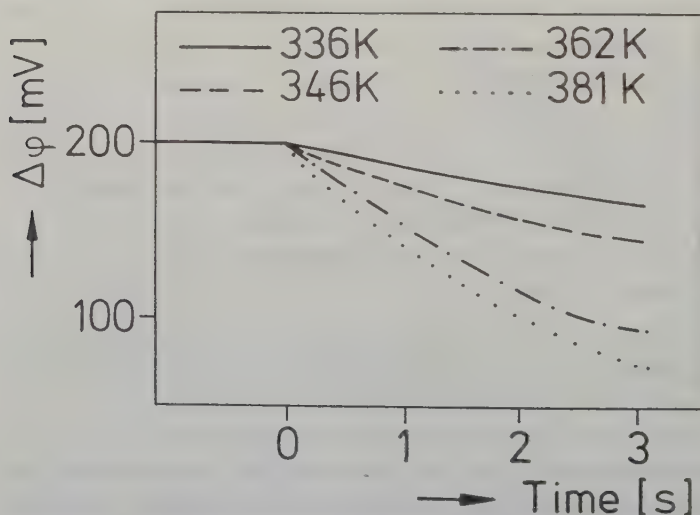


Abb. 3.12 : Austrittsarfsänderung bei plötzlicher Reduzierung des Wasserstoffdrucks (isotherme Desorption) und $T = 335 \text{ K}$, 345 K , 361 K und 378 K

Im Gleichgewicht gilt :

$$\begin{array}{ccc} R_{AD} & = & \vartheta \cdot \Theta_0^n \cdot \exp(-E_d / RT) \\ \text{Adsorptionsrate} & & \text{Desorptionsrate} \end{array} \quad (3.3)$$

ϑ : Frequenzfaktor (s^{-1} für $n = 1$)

Θ_0 : Gleichgewichtsbedeckung

n : Reaktionsordnung der Desorption

E_d : Aktivierungsenergie der Desorption ($J \text{ mol}^{-1}$)

R : Allgemeine Gaskonstante ($8.31 J \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

T : Proben temperatur (K)

Vernachlässigt man die Adsorption aus dem Restgas, so gilt für die Rate mit der die Bedeckung nach dem Drucksprung abnimmt :

$$-\frac{d\Theta}{dt}(\Theta_0) = \vartheta \cdot \Theta_0^n \cdot \exp(-E_d / RT) \quad (3.4)$$

Nach Verwendung der Proportionalität von $\Delta\psi$ und Θ ($\Delta\psi = f \cdot \Theta$), logarithmieren und umformen ergibt sich :

$$\ln \left[-\frac{d(\Delta\psi)}{dt}(\Theta_0) \right] = -\frac{E_d}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(f \vartheta \Theta_0^n) \quad (3.5)$$

Trägt man daher den Logarithmus der negativen Anfangssteigungen der Kurven in Abb. 3.12 gegen den Reziprokwert der absoluten Temperatur auf, so erhält man eine Gerade. Abb. 3.13 zeigt diese Arrhenius - Auftragung.

Für die Aktivierungsenergie der Desorption ergibt sich so ein Wert von 83 kJ mol^{-1} . Die zu $\Delta\psi = 200 \text{ mV}$ korrespondierende Bedeckung Θ_0 ist 0.34 (Abschnitt 3.2.2.2.) . Der Achsenabschnitt liefert unter der Annahme von $n = 2$ einen Frequenzfaktor von $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Es seien hier noch explizit die beiden wichtigsten Voraussetzungen für eine derartige Auswertung aufgezählt :

- $\Delta\psi$ muß ein gutes Maß für die Bedeckung sein, d.h. $\Delta\psi$ darf nur von der Bedeckung, nicht aber von der Temperatur abhängen und es muß zumindest im be-

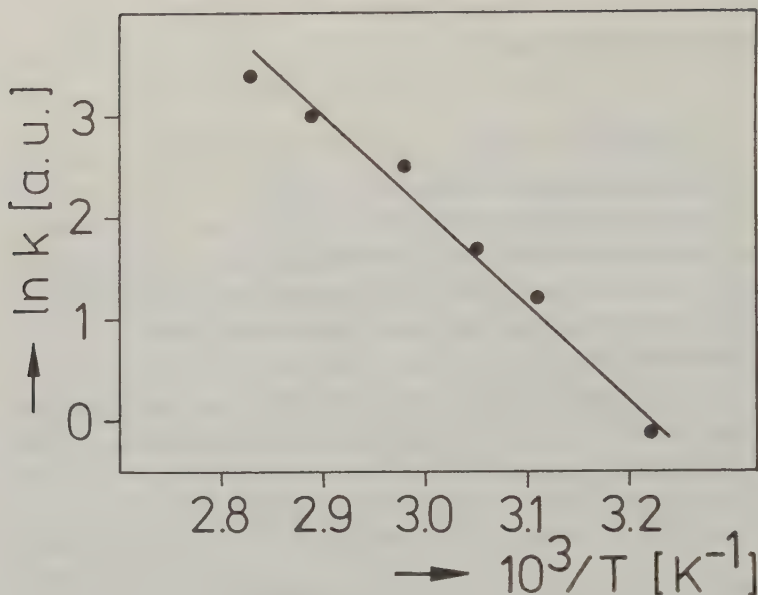


Abb. 3.13 : Auswertung der Kurven von Abb. 3.12 nach Gleichung 3.5

trachteten Bereich eine Proportionalität von $\Delta\varphi$ und Θ gegeben sein .

-- Die Pumpgeschwindigkeit im System muß die Desorptionsrate wesentlich übertreffen.

Das Gegenstück zur gerade beschriebenen "isothermen Desorption" besteht in einer plötzlichen Druckerhöhung aus dem Adsorptions- Desorptions - Gleichgewicht.

Setzt man für die Adsorptionsrate Gleichung 3.2 an (gültig für nicht-aktivierte Adsorption), so gilt im Gleichgewicht wieder :

$$s(\Theta_0) \frac{2p}{\sqrt{2\pi m k T_G}} = R_{DES} \quad (3.6)$$

Adsorptionsrate

Desorptionsrate

Wird der Druck jetzt plötzlich auf einen sehr viel höheren Wert p' erhöht, kann die Desorptionsrate vernachlässigt werden und es ergibt sich :

$$\frac{d\theta}{dt}(\theta_0) = s(\theta_0) \frac{2p'}{9 \sqrt{2 \pi m k T_G}} \quad (3.7)$$

Als Maß für die Änderung der Bedeckung diene bei der Durchführung des Experiments wiederum $\Delta\varphi$. Abb. 3.14 zeigt die erhaltenen Kurven.

Nach Gleichung 3.7 sollten die Anfangssteigungen dieser Kurven proportional dem angewandten Enddruck p' sein. Dies ist nach Abb. 3.15 offenbar nicht der Fall.

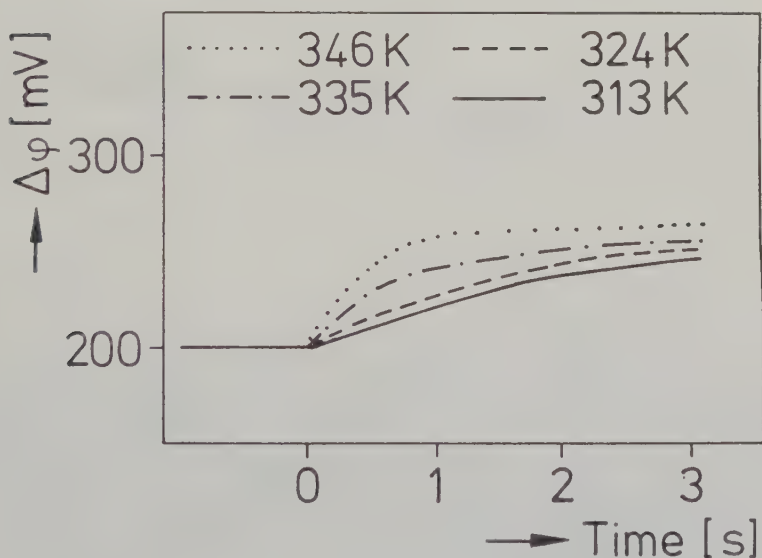


Abb. 3.14 : Austrittsarbeitsänderung bei plötzlicher Erhöhung des Wasserstoffdrucks und
 $T = 313 \text{ K} , 322 \text{ K} , 335 \text{ K} \text{ und } 345 \text{ K}$

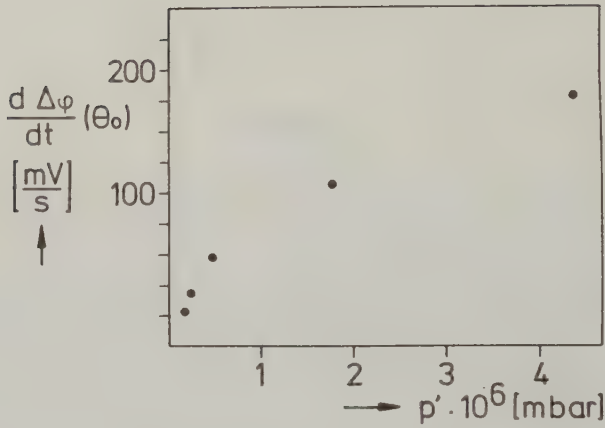


Abb. 3.15 : Anfangssteigungen der Kurven von Abb. 3.14 gegen den angewandten Enddruck p'

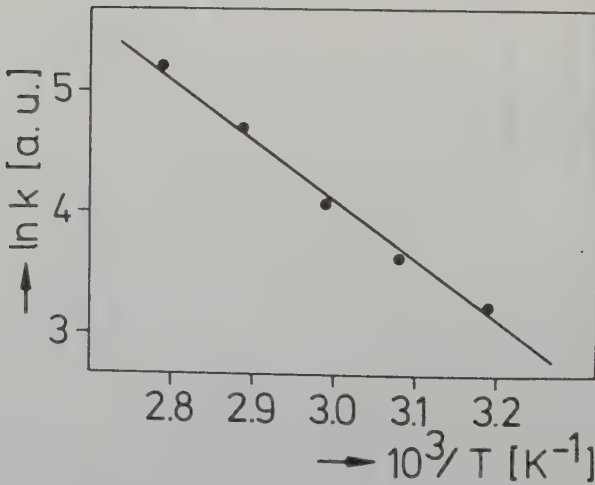


Abb. 3.16 : Arrhenius - Auftragung der Anfangssteigungen der Kurven von Abb. 3.14

Versucht man dagegen "auf Verdacht" eine Arrhenius - Auftragung, ohne dabei dem unterschiedlichen Enddruck in den verschiedenen Experimenten Rechnung zu tragen, so ergibt sich ein signifikanter linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Anfangssteigung der $\Delta\psi(t)$ - Kurven und der reziproken Temperatur (Abb. 3.16) .

Eine plausible Interpretation dieses Verhaltens findet sich in Abschnitt 4.4.4.3.1. . Hier sei nur das Ergebnis der Auswertung angegeben.:

Die aus der Steigung der Geraden in Abb. 3.16 ermittelte Aktivierungsenergie beträgt 42 kJ mol^{-1} .

Der Achsenabschnitt liefert einen Frequenzfaktor von 10^7 s^{-1} , wenn eine Reaktionsordnung von eins angenommen wird.

3.2.2. Temperaturabhängige Messungen

3.2.2.1. Adsorption bei 120 K

Die in Abschnitt 2 beschriebene Anordnung erlaubte es, die Änderung der Austrittsarbeit bei Veränderung der Proben temperatur zu verfolgen. Abb. 3.17 zeigt drei Kurven, die nach Adsorption bei 120 K und mit einer Heizrate von 6 K/s aufgezeichnet wurden. Somit können diese Kurven direkt mit den entsprechenden TD - Spektren der Abb. 3.1 verglichen werden.

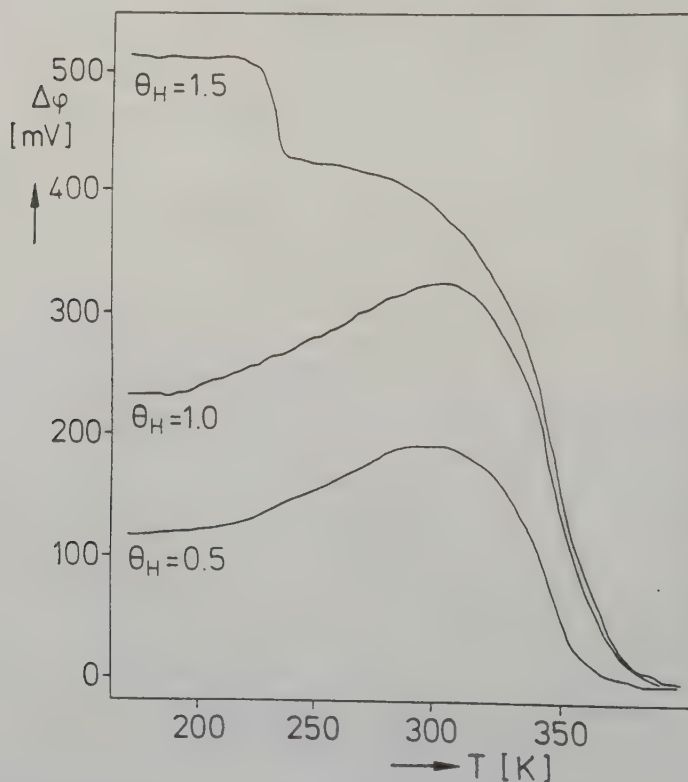


Abb. 3.17 : $\Delta\varphi$ als Funktion der Temperatur nach Adsorption bei 120 K

Für die bei 120 K gesättigte Probe ($\theta = 1.5$) beobachtet man bei 230 K einen steilen Abfall von etwa 80 mV, verursacht durch die Desorption aus dem α -Zustand. Im Bereich des β_1 -Zustandes sinkt $\Delta\psi$ zunächst nur wenig, um dann wieder - bedingt durch die β_2 -Desorption - relativ steil abzufallen. Recht bemerkenswert ist das Verhalten für kleinere Bedeckungen:

$\Delta\psi$ steigt zunächst an, durchläuft ein Maximum und fällt dann erst ab. Offensichtlich erhöht ein neben der β_1 -Desorption ablaufender Prozeß die Austrittsarbeit. Man erinnere sich an Abschnitt 3.1.1.3., in dem gezeigt wurde, daß sich " β_1 -Wasserstoff" in " β_2 -Wasserstoff" umwandeln kann. Besitzt nun letzterer ein höheres Dipolmoment, so würde dieser Prozeß das Ansteigen von $\Delta\psi$ erklären können.

3.2.2.2. Korrelation mit TD-Spektren

Ein quantitativer Vergleich des TD-Spektrums mit der $\Delta\psi(T)$ -Kurve für konstante Anfangsbedeckung soll dies zeigen.

Es wird angenommen, daß für beide Arten von adsorbiertem Wasserstoff ("1" und "2") ein linearer Zusammenhang von $\Delta\psi$ und θ gegeben ist, sowie daß sich die beiden Anteile additiv verhalten:

$$\Delta\psi_G(T) = -\frac{\mu_{01} \cdot \theta_1(T)}{e_0} + \frac{\mu_{02} \cdot \theta_2(T)}{e_0} \quad (3.8.)$$

$$\theta_G(T) = \theta_1(T) + \theta_2(T) \quad (3.9.)$$

Der Verlauf der Gesamtbedeckung mit der Temperatur - $\theta_G(T)$ - läßt sich durch schrittweises Integrieren des TD-Spektrums bestimmen. Bei bekannten Dipolmomenten können $\theta_1(T)$ und $\theta_2(T)$ daher aus (3.8)

und (3.9) berechnet werden.

μ_{01} wurde in Abschnitt 3.2.1.1. zu 0.06 Debye bestimmt.

μ_{02} ergibt sich aus der Anfangssteigung der Kurve

$\Delta\varphi_G - \Theta_G$ (Abb. 3.18) zu 0.14 Debye. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit den 0.12 Debye, die Norton /33/ angibt. Somit können Θ_1 (T) und Θ_2 (T) berechnet werden. Abb. 3.19c zeigt den Verlauf von Θ_G (gefüllte Kreise), Θ_1 (Kreuze) und Θ_2 (offene Kreise) mit der Temperatur. Die Meßkurven sind noch einmal zum direkten Vergleich in Abb. 3.19a und b dargestellt.

Bis etwa 225 K bleibt die Gesamtbedeckung konstant (keine Desorption). Ab ca. 185 K beginnt die Umwandlung $1 \rightarrow 2$ und $\Delta\varphi$ steigt an. Zwischen 225 K und 285 K desorbiert zwar schon Wasserstoff aus dem β_1 -Zustand, aber $\Delta\varphi$ steigt trotzdem noch an, da die Austrittsarbeitserhöhung durch die Umwandlung die Verluste durch Desorption mehr als ausgleicht. Bei ca. 315 K ist Θ_1 auf null abgesunken und Θ_2 nimmt durch Desorption ab. Bei dem nochmaligen Ansteigen von Θ_1 bei etwa 350 K handelt es sich wohl um einen Artefakt.

Insgesamt kann das beschriebene Modell die Meßergebnisse (innerhalb der Fehlergrenzen) quantitativ erklären, was andererseits die Richtigkeit der Annahmen bestätigt, die dem Modell zugrunde liegen.

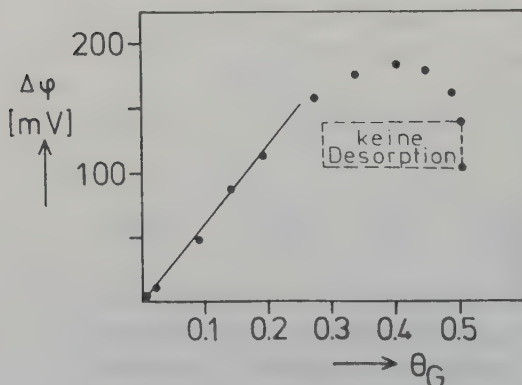


Abb. 3.18 :
Austrittsarbeitsänderung gegen Gesamtbedeckung während des Aufheizens mit einer Heizrate von 6 K/s

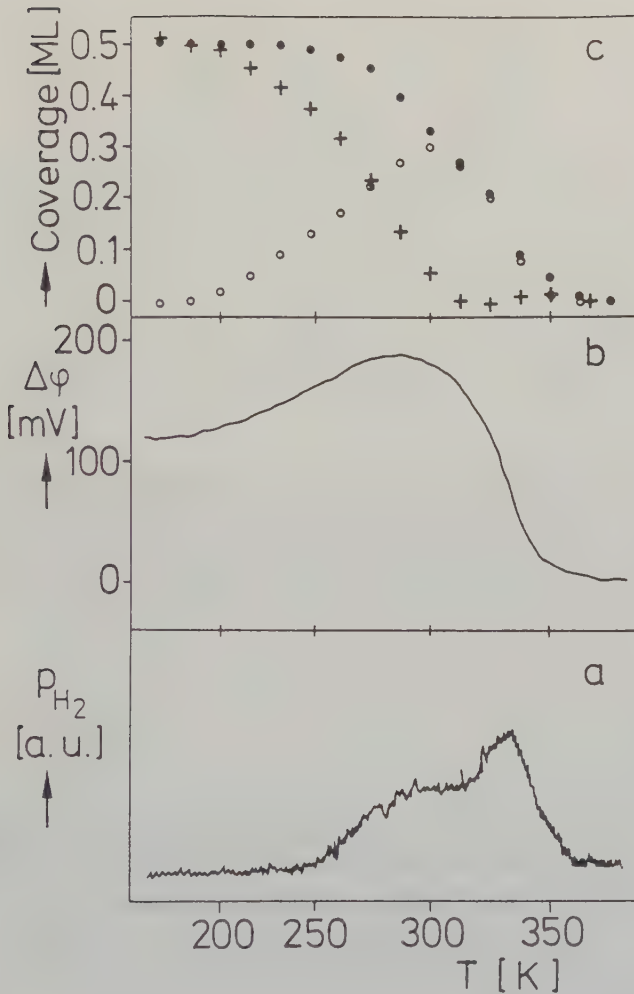


Abb. 3.19 : a) TD - Spektrum für $\theta = 0.5$
 b) $\Delta\psi(T)$ für $\theta = 0.5$
 c) Verlauf der beiden Teilbedeckungen θ_1 und θ_2 sowie der Gesamtbdeckung mit der Temperatur

3.2.2.3. Isobaren

Zur vollständigen Charakterisierung eines Adsorptionssystems gehören zweifellos Gleichgewichtsmessungen, die für das vorliegende System schon von Christmann et.al. /21/ durchgeführt wurden (siehe auch Abschnitt 4.5). Bei derartigen Messungen wird die Bedeckung als Funktion von Druck und Temperatur bestimmt. Als Monitor für die Bedeckung können z.B. Δp , XPS oder AES dienen. Bei der Verwendung von Δp empfiehlt es sich, den Versuch so durchzuführen, daß bei konstantem Druck die Proben temperatur variiert wird, also Isobaren aufzunehmen. Abb. 3.20 zeigt das Ergebnis eines derartigen Experiments.

Der Kristall wurde bei 400 K einem konstantem Wasserstoffdruck von 1.3×10^7 mbar ausgesetzt und - sehr langsam - mit einer Rate von 0.3 K/s abgekühlt. Bei 220 K wurde die Richtung der Temperaturänderung umgekehrt und mit derselben Rate von 0.3 K/s aufgeheizt. Wie aus dem Diagramm zu erkennen, liegen Abkühl- und Aufheizkurve nicht aufeinander, sondern die Aufheizkurve ist etwas zu höheren Temperaturen verschoben (Hysterese).

Um diesen Effekt zu überprüfen, wurde in einer weiteren Serie von Experimenten bei bestimmten Temperaturen gestoppt und gewartet bis sich die Austrittsarbeit nicht mehr erkennbar änderte. Es ergaben sich so - nach Wartezeiten bis zu 10 Minuten - die Punkte in Abb. 3.20, die nun die wirklichen Gleichgewichtswerte repräsentieren. Dieses etwas seltsame Verhalten wird in Abschnitt 4.5. weiter diskutiert. Es gibt keine Hinweise für eine tatsächliche Hysterese, wie sie für die Adsorptionssysteme Pt(100)/CO /34/ und Pt(100)/O₂ /35/ existiert.

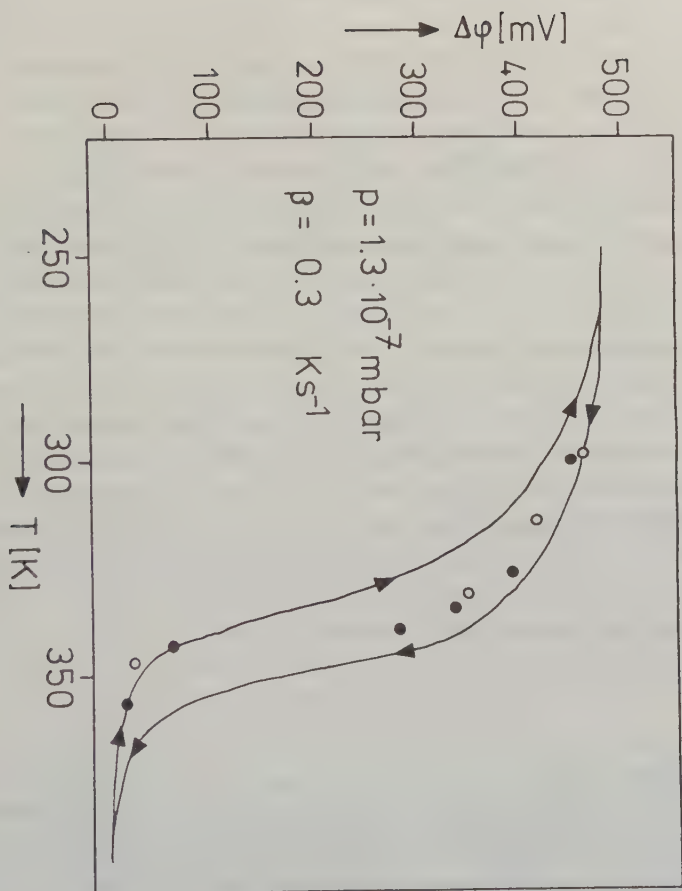


Abb. 3.20 : $\Delta\phi$ beim langsamen Abkühlen und Aufheizen
in $p_{\text{H}_2} = 1.3 \times 10^{-7} \text{ mbar}$

- , ○ : Gleichgewichtspunkte
- : Diese Arbeit
- : Christmann et al. /21/

3.3. Beugung langsamer Elektronen (LEED)

Nach sorgfältiger Reinigung zeigten die verwendeten Ni - Kristalle ein LEED - Beugungsbild, wie man es für die (110) - Oberfläche eines kubisch - flächenzentriert kristallisierenden Metalls erwartet (Abb. 3.21a).

Der allgemeinen Konvention folgend wird der lange Vektor der rechteckigen Elementarzelle als $\underline{a}_1^*$ (x-Richtung), der kurze Vektor als $\underline{a}_2^*$ (y-Richtung) bezeichnet.

Im experimentell zugänglichen Temperaturbereich von 90 K bis ca. 1000 K wurden Zusatzreflexe nur dann beobachtet, wenn sich Verunreinigungen oder Adsorbate auf der Oberfläche befanden. Es trat also keine Rekonstruktion der reinen Oberfläche auf, wie das etwa für W(100) bekannt ist /36/.

3.3.1. Zeitabhängige Messungen

3.3.1.1. Adsorption bei 120 K

Wie schon die $\Delta\psi$ - und TDS - Ergebnisse zeigten, ändert sich das Adsorptionsverhalten von Wasserstoff beim Überschreiten eines Bedeckungsgrades von eins recht drastisch. Daher sollen auch die LEED - Resultate für Bedeckungsgrade unterhalb und oberhalb von eins getrennt behandelt werden.

3.3.1.1.1. Verhalten bis $\Theta = 1$

Wasserstoffadsorption bei 120 K führt zu einer Serie von LEED - Strukturen, deren Beugungsbilder in den Abbildungen 3.21b - e schematisch wiedergegeben sind. Die Zusatzreflexe dieser Strukturen haben durchwegs geringe Intensität, was darauf hindeutet, daß ein Streuprozess an den Adsorbatatomen diese Zusatzstrahlen erzeugt. Energieabhängige Messungen bestätigen

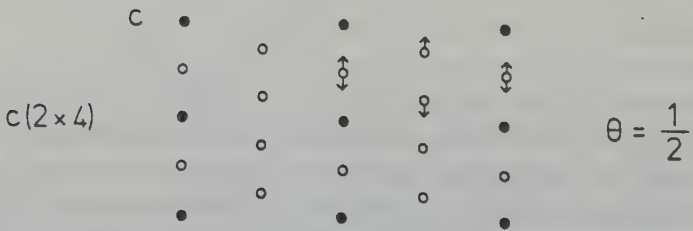
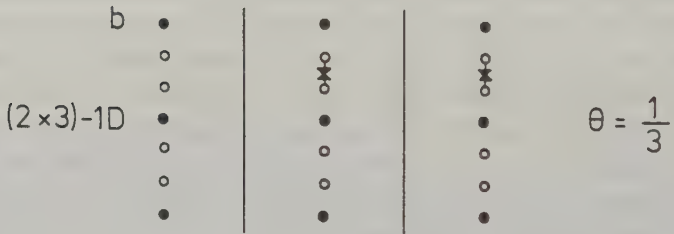
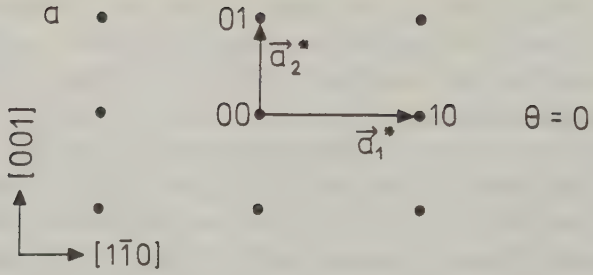
diese Annahme (Abschnitt 3.3.3.) .

Die erste erkennbare Struktur zeigt Reflexe in den Positionen $(n,m/3)$ für ganzzahlige n,m . Außerdem halbiert ein sehr intensitätsschwacher Streifen die Einheitszelle in x-Richtung (Abb. 3.21b) . Der Bedeckungsgrad, bei dem die $(n,m/3)$ - Strahlen maximale Intensität haben, liegt bei ca. $1/3$. Da die Struktur offensichtlich nicht völlig geordnet ist, im wesentlichen aber in der einen Richtung ($\underline{a}_1^*$) Zweier- und in der anderen Richtung Dreierperiodizität besitzt, wurde von uns die Bezeichnung (2×3) -1D vorgeschlagen /45/ .

Die Adsorption von weiterem Wasserstoff führt zu einer Kontraktion der Streifen zu scharfen Reflexen. Außerdem wandern die von vornherein scharfen Zusatzreflexe der (2×3) -1D - Struktur aufeinander zu, was durch die Pfeile in Abb. 3.21b angedeutet werden soll. Schließlich ist bei einem Bedeckungsgrad von $1/2$ die Situation von Abb. 3.21c erreicht. Die Reflexe der entstandenen $c(2 \times 4)$ -Struktur befinden sich auf den Positionen $(n,m/2)$ sowie auf $((2n+1)/2, (2m+1)/4)$.

Bei weiterer Erhöhung des Bedeckungsgrades spalten die $(n,m/2)$ -Strahlen wieder auf und bewegen sich nun in entgegengesetzter Richtung wie vorher. Die in Bezug auf $\underline{a}_1^*$ halbzahligen Reflexe wandern paarweise aufeinander zu. Bei einem Bedeckungsgrad von $2/3$ wird dabei das Beugungsmuster von Abb. 3.21d durchlaufen. Hier sind wiederum die $(n,m/3)$ -Positionen besetzt. Weiterhin befinden sich Reflexe auf $((2n+1)/2, (6m+1)/6)$ sowie auf $((2n+1)/2, (6m+5)/6)$. Zwei Tatsachen verdienen im Zusammenhang mit dieser $c(2 \times 6)$ -Struktur Beachtung :

-- Die $((2n+1)/2, (2m+1)/2)$ -Strahlen fehlen bei allen Einfallswinkeln des Primärelektronenstrahles.



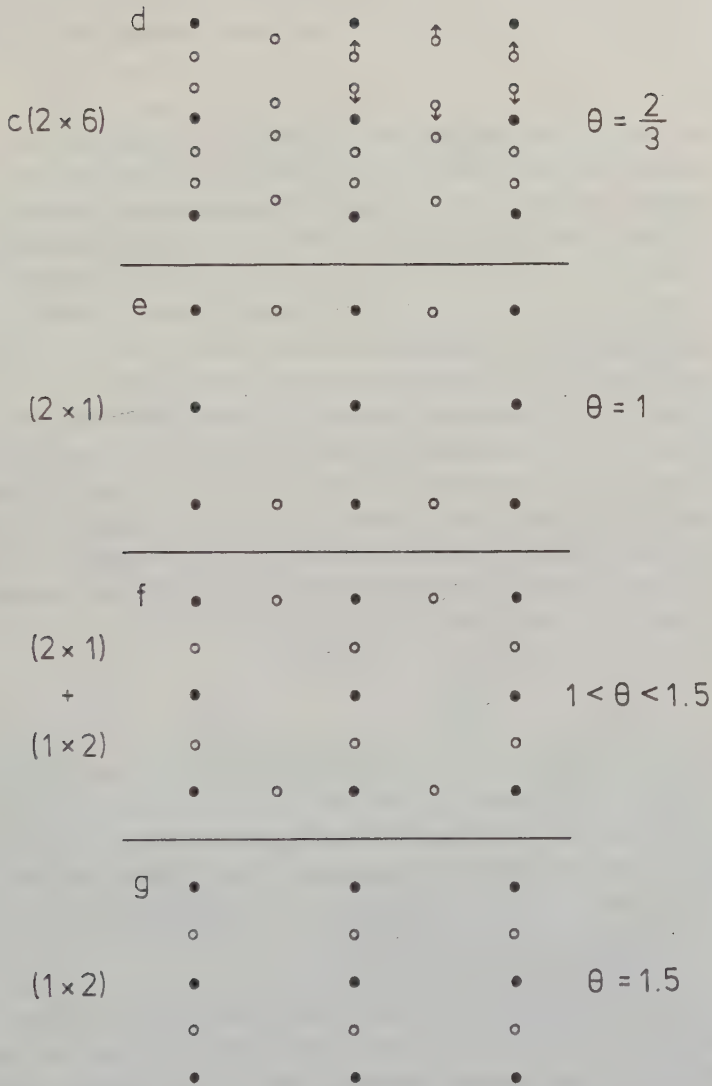


Abb. 3.21 : Schematische Darstellung der Beugungsbilder bei verschiedenen Bedeckungen nach Adsorption bei 120 K

-- Es gibt keine Anzeichen für eine weitere $c(2 \times 6)$ -Struktur bei $\theta = 5/6$, wie sie von Engel und Rieder /37/ beschrieben wird.

Die Reflexe verharren nämlich nicht in den $c(2 \times 6)$ -Positionen, wenn weiterer Wasserstoff adsorbiert wird, sondern bewegen sich in denselben Richtungen weiter, die sie schon vor Erreichen der $c(2 \times 6)$ -Struktur innegehabt hatten. Die $(n, m/3)$ -Strahlen laufen auf die Grundgitterreflexe zu, werden dabei immer intensitätschwächer und verschwinden bald völlig. Die $((2n+1)/2, \pm 1/6)$ -Strahlen wandern aufeinander zu. Falls der einfallende Primärelektronenstrahl keine Komponente in Richtung $\underline{a}_2^*$ besitzt, so nimmt auch die Intensität dieser Reflexe ab, bis sie schließlich überhaupt nicht mehr zu beobachten sind. Die übrigen in Bezug auf $\underline{a}_1^*$ halbzahligen Reflexe laufen paarweise ineinander, wobei $((2n+1)/2, m)$ -Strahlen gebildet werden ($m \neq 0$). So entsteht eine (2×1) -Struktur mit fehlenden $(n/2, 0)$ -Reflexen (Abb. 3.21e).

Die Einheitszelle der (2×1) -Struktur im realen Gitter muß mindestens zwei H-Atome enthalten, um das Fehlen der oben genannten Reflexe zu erklären. Ein derartiges Verhalten ist nämlich nur möglich, wenn eine Gleitspiegelebene als Symmetrieelement der Einheitszelle vorhanden ist /37/. Die Punktgruppe der (2×1) -Struktur bestimmt sich zu $p2mg$.

Für alle hier vorgestellten LEED - Strukturen finden sich in Abschnitt 4.2. Vorschläge für deren Aufbau im realen Gitter. Insbesondere beinhaltet das Modell für die (2×1) -Struktur eine Einheitszelle mit zwei H-Atomen. Der zur vollständig ausgebildeten (2×1) -Struktur korrespondierende Bedeckungsgrad beträgt demnach genau eins. Das Intensitätsmaximum von (2×1) -Zusatzreflexen diene daher als Eichpunkt für die Angabe von absoluten Bedeckungsgraden.

Die Veränderung der Reflexpositionen mit wachsender Wasserstoffbedeckung wurde mit Hilfe von Profilmesungen verfolgt (Abb. 3.22-3.24) . Das Video-LEED-System erlaubte die Aufnahme der Profile in so kurzen Zeitabständen, daß bei konstantem Wasserstoffdruck gearbeitet werden konnte. Aus den Zeitabständen und dem bekannten H_2 -Druck ergab sich die Dosis und aus der $\theta - \text{Dosis} - \text{Relation}$ schließlich der angegebene Bedeckungsgrad für jedes einzelne Profil.

Das Verhalten der Zusatzreflexe zwischen dem (01)- und (02) - Strahl zeigt Abb. 3.22 . Bei einem Bedeckungsgrad von etwa 0.3 können die Reflexe erstmals beobachtet werden. Ihr Abstand beträgt in der vorliegen-

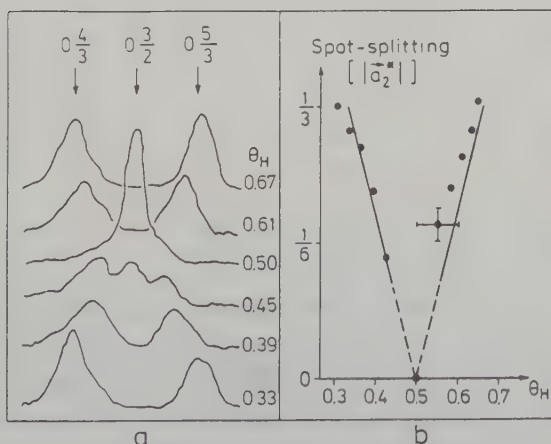


Abb. 3.21 : Reflexprofile und -abstand der Zusatzstrahlen zwischen (0,1)- und (0,2)-Reflex während der Adsorption bei 120 K (107 eV)

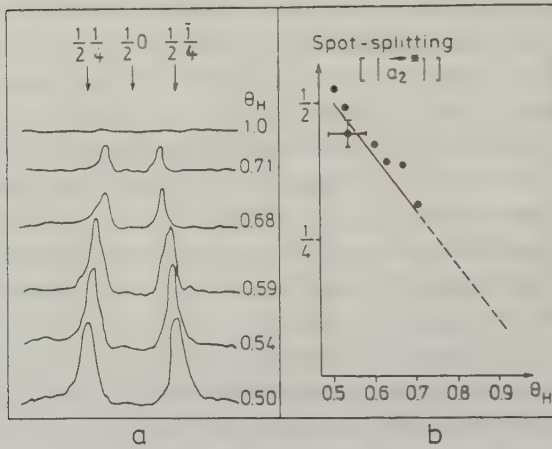


Abb. 3.23 : Reflexprofile und -abstand der Zusatzstrahlen zwischen $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ - und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ -Position (84 eV)

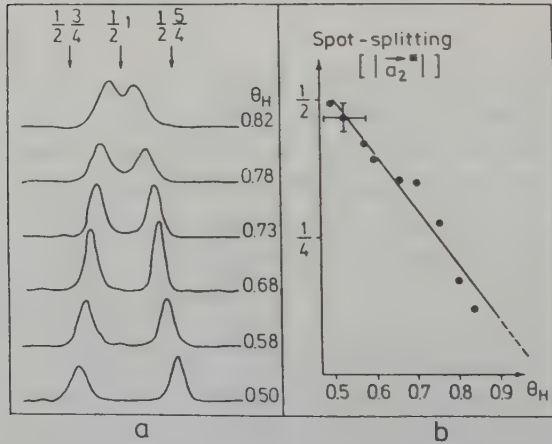


Abb. 3.24 : Reflexprofile und -abstand der Zusatzstrahlen zwischen $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ - und $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2})$ -Position (92 eV)

den (2×3) -1D-Struktur ungefähr ein Drittel des Abstandes zwischen den Grundgitterreflexen ($\hat{=} |\underline{a}_2^*|$). Die Separation der Strahlen nimmt zunächst mit steigendem Bedeckungsgrad ab. Von $\theta \approx 0.45$ an kann der Reflexabstand nicht mehr eindeutig angegeben werden, da die Reflexe ineinander laufen und sich ein neuer Strahl in der $(0, \frac{3}{2})$ -Position bildet. Dieser Strahl erreicht seine maximale Intensität bei $\theta = 0.5$ in der $c(2 \times 4)$ -Struktur. Wie bereits beschrieben teilt sich dieser Reflex wieder in zwei auseinanderlaufende Strahlen. Bei $\theta = 0.67$ wird die $c(2 \times 6)$ -Struktur durchlaufen, die Intensitätsmaxima liegen dann wieder an derselben Stelle wie in der (2×3) -1D-Struktur.

Das dynamische Verhalten der Zusatzreflexe ist in Abb. 3.22.b zusammengefasst. Sie zeigt den Abstand der Zusatzreflexe in Einheiten von $|\underline{a}_2^*|$ als Funktion der Wasserstoffbedeckung. In guter Näherung ist ein linearer Zusammenhang gegeben. Hierauf wird in der Diskussion näher eingegangen (Abschnitt 4.4.3.). Im gestrichelten Bereich konnte der Reflexabstand nicht ermittelt werden.

Wie aus Abb. 3.22 a ersichtlich, weist die Halbwertsbreite der Zusatzreflexe für einen Bedeckungsgrad von 0.5 ein Minimum auf. Dies zeigt, daß die $c(2 \times 4)$ -Struktur besser geordnet ist, als die anderen Strukturen im hier betrachteten Bedeckungsbereich. In der Tat liegt die Halbwertsbreite der Strahlen in der $c(2 \times 4)$ -Struktur nur knapp oberhalb der durch die instrumentelle Auflösung gegebenen.

Analog zu Abb. 3.22 gibt Abb. 3.23 das Verhalten der Reflexe zwischen der $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ - und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ -Position wieder. Scharfe Reflexe können hier erst bei einem

Bedeckungsgrad von 0.5 beobachtet werden. Da im vorliegenden Experiment der Primärelektronenstrahl senkrecht auf die Oberfläche fiel, fehlen die $(\frac{1}{2}, 0)$ -Strahlen in der (2×1) -Struktur, und so können ab $\theta \approx 0.75$ keine Reflexe mehr beobachtet werden. Auch hier geht der Reflexabstand linear mit dem Bedeckungsgrad (Abb. 3.23.b)

Ganz ähnliche Ergebnisse liefert eine Messung zwischen der $(\frac{1}{2}, \frac{3}{4})$ - und $(\frac{1}{2}, \frac{5}{4})$ -Position. Allerdings laufen hier die Reflexe bei höheren Bedeckungen schließlich ineinander und ergeben den $(\frac{1}{2}, 1)$ -Strahl der (2×1) -Struktur.

Die Halbwertsbreiten der Reflexe von Abb. 3.23 und 3.24 waren innerhalb der Meßgenauigkeit vom ersten Auftauchen an durch die instrumentelle Auflösung gegeben.

3.3.1.1.2. Verhalten oberhalb von $\theta = 1$

Die Adsorption von Wasserstoff über einen Bedeckungsgrad von eins hinaus bedingt das Erscheinen von Zusatzreflexen in den $(n, (2m + 1)/2)$ -Positionen. Parallel dazu nehmen die (2×1) -Strahlen in ihrer Intensität ab. Beide Sorten von Zusatzreflexen bleiben in einem relativ großen Bedeckungsgradbereich beobachtbar (Abb. 3.21 f).

Erst nahe der Sättigungsbedeckung von 1.5 verschwinden die (2×1) -Strahlen schließlich völlig und es ergibt sich das Beugungsbild von Abb. 3.21 g.

Die Intensität von verschiedenen Reflexen wurde in Abhängigkeit von der angebotenen Wasserstoffdosis verfolgt (Abb. 3.25). Die Intensität des $(\frac{1}{2}, \bar{1})$ -Strahles der (2×1) -Struktur (Fenster4) steigt ab ca. 0.5 L steil an und durchläuft bei 0.75 L ein Maximum, das, wie schon erwähnt, als Eichpunkt für

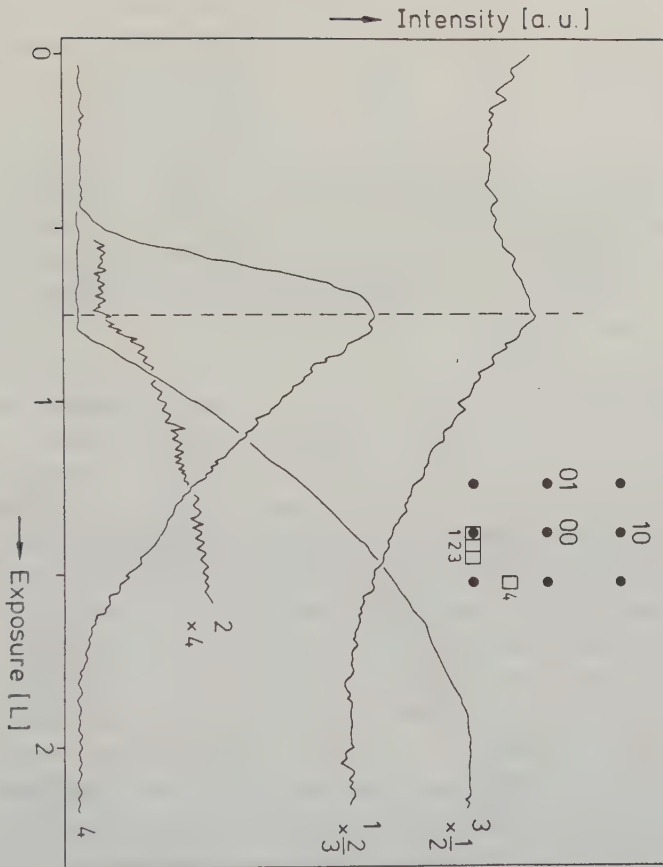


Abb. 3.25 : Verhalten der Intensität in den angegebenen Fenstern bei der Wasserstoffadsorption (120 K , 92 eV)

- 1 : Ganzzahliger Reflex
- 2 : Untergrund
- 3 : (1x2)-Zusatzreflex
- 4 : (2x1)-Zusatzreflex

den absoluten Bedeckungsgrad diene.

Die Intensität des $(\bar{1}, \frac{1}{2})$ - Reflexes der (1×2) - Struktur beginnt erst bei ca. 0.8 L anzusteigen, also deutlich gegenüber dem (2×1) - Maximum zu höherer Dosis hin verschoben. Die (2×1) - Intensität fällt zwischen 0.75 L und 0.8 L nur wenig, bei höheren Dosen dann stärker ab, bis sie bei ca. 1.8 L völlig verschwindet. Parallel dazu steigt die Intensität des (1×2) - Zusatzreflexes an, wobei der Sättigungswert nach ungefähr 2 L erreicht wird.

Auch die Intensität des $(\bar{1}, 0)$ - Strahles (Fenster 1) weist bei ca. 0.75 L ein Maximum auf. Allerdings trifft dies keineswegs für alle Primärstrahlenenergien zu, da die Abhängigkeit der Intensität von Grundgitterreflexen von der Wasserstoffbedeckung stark durch Mehrfachstreueffekte beeinflusst wird. In den meisten Fällen, besonders jedoch auf den Bragg-Peaks der unbedeckten Fläche, sinkt die Intensität der Grundgitterreflexe, wenn sich die (1×2) - Struktur bildet. Dies führt dazu, daß die Zusatzreflexe der (1×2) - Struktur ähnliche Intensität haben wie die ganzzahligen Reflexe dieser Struktur. Sie sind damit wesentlich intensitätsstärker als die Zusatzreflexe der übrigen H- induzierten Überstrukturen.

Auch das Verhalten des Untergrundes beim Entstehen der (1×2) - Struktur erwies sich als sehr interessant. Messungen an verschiedenen Orten des reziproken Gitters ergaben, daß der Untergrund allgemein beim Übergang in die (1×2) - Struktur anstieg. Dieses Ansteigen war ab einer Wasserstoffbedeckung von etwa 1.1 zu beobachten. Dagegen vergrößert sich die Intensität im Fenster 2 der Abb. 3.25 schon bei $\theta = 1.0$. Auch ist der Intensitätsanstieg hier (d.h. zwischen

den (1x2)- und den Grundgitterreflexen) abhängig von der Energie des Primärelektronenstrahles. Eine Interpretation dieser Tatsache findet sich in Abschnitt 4.4.4.2.1. .

Mit Hilfe des bekannten Zusammenhangs von angebotener Dosis und resultierender Bedeckung können die Intensitäten der (2x1)- und (1x2)- Zusatzreflexe auch in Abhängigkeit von der Wasserstoffbedeckung dargestellt werden (Abb. 3.26)

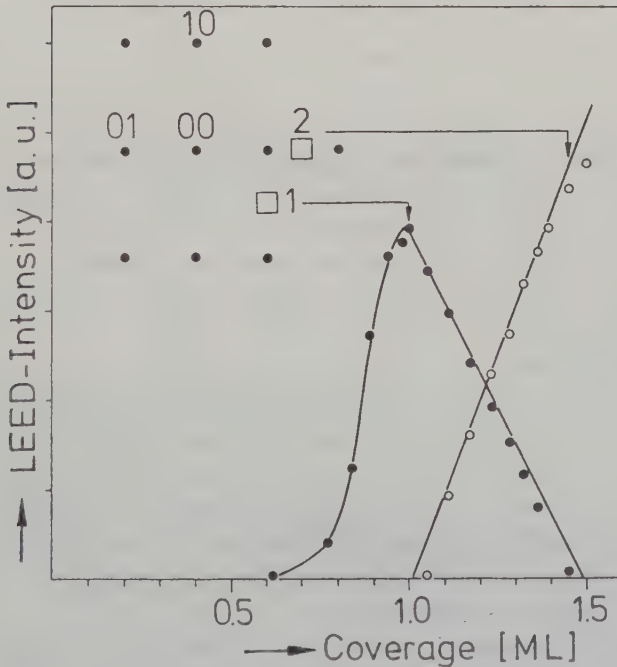


Abb. 3.26 : Intensität von (2x1)- und (1x2)-Zusatzreflexen in Abhängigkeit von der Bedeckung (120 K , 92 eV)

Wiederum steigt die (2x1)- Intensität (gefüllte Kreise) zunächst steil an. Der genaue Kurvenverlauf für $0.6 < \theta < 0.9$ hängt ein wenig von der gewählten Breite des Fensters 1 ab, da ja bei diesen Bedeckungen die Reflexe noch "wandern" (Abschnitt 3.3.1.1.1.) Nach Durchlaufen des Maximums fällt die Intensität ungefähr linear mit dem Bedeckungsgrad ($1.1 < \theta < 1.4$), während gleichzeitig die (1x2)- Intensität (offene Kreise) linear ansteigt. Der (1x2)- Reflex ist erstmals bei einer Bedeckung von 1.05 zu beobachten. Oberhalb von $\theta = 1.4$ erhöht sich seine Intensität nur mehr wenig. Die (2x1)- Intensität fällt zwischen $\theta = 1.4$ und $\theta = 1.45$ (wo der Reflex verschwindet) stärker ab als für $1 < \theta < 1.4$.

Offensichtlich beeinflusst die Bildung der (1x2)- Struktur die Streuung an den (2x1)- Bereichen nur wenig, was auch I-V-Messungen bestätigen. Der Grund hierfür liegt in der Tatsache, daß die (1x2)- Struktur in relativ (gegenüber der experimentellen Auflösung) großen Inseln wächst. Dies zeigen auch Profilmessungen.

Die Halbwertsbreite (FWHM) der (2x1)- Zusatzreflexe bleibt ab $\theta \approx 0.95$ bis zu deren Verschwinden bei $\theta = 1.45$ sowohl in Richtung von $\underline{a}_1^*$ als auch in Richtung von $\underline{a}_2^*$ konstant. Sie ist hier durch die instrumentelle Auflösung gegeben. Auch die Halbwertsbreite der Grundgitterreflexe zeigt im Zuge der (1x2)- Bildung keine Veränderungen.

Lediglich die Profile der (1x2)- Zusatzreflexe sind bei ihrem Erscheinen in Richtung von $\underline{a}_2^*$ verbreitert (Abb. 3.27). Die Halbwertsbreite nimmt zwischen $\theta = 1.08$, wo die FWHM zum erstenmal bestimmt werden konnte, und $\theta \approx 1.15$, wo die experimentelle Auflö-

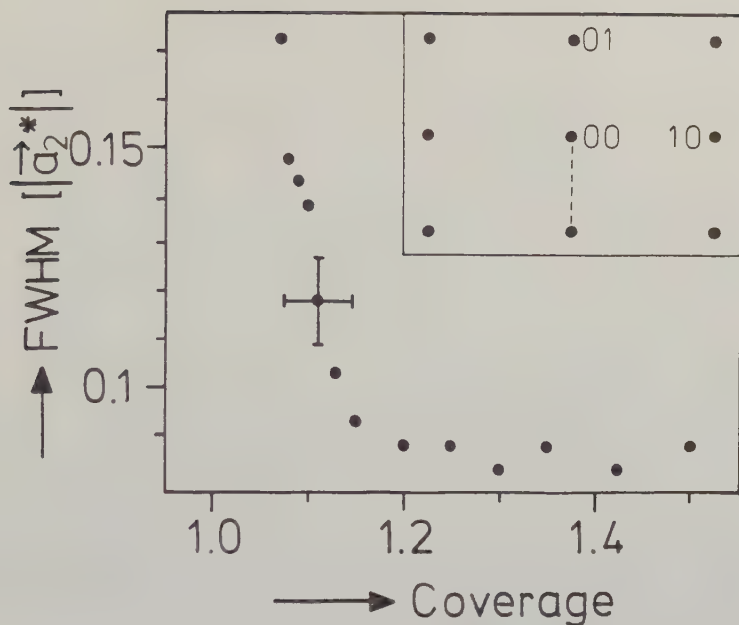


Abb. 3.27 : Halbwertsbreite (FWHM) des $(0, \frac{1}{2})$ -Strahles der (1×2) -Struktur als Funktion der Bedeckung (schräger Einfall des Primärelektronenstrahles ; 48 eV)

sung erreicht wird, auf ungefähr den halben Wert ab. In der anderen Richtung des reziproken Gitters ($\underline{a}_1^*$) waren die (1×2) -Zusatzreflexe vom ersten Erscheinen an bis zur Sättigung hin scharf, d.h. durch die Auflösung des LEED-Instruments gegeben.

3.3.1.2. Adsorption bei höheren Temperaturen

Das Auftreten der verschiedenen im letzten Abschnitt beschriebenen Strukturen hängt entscheidend von der gewählten Adsorptionstemperatur ab. So sind die (2×3) - $1D$, $c(2 \times 4)$ - und $c(2 \times 6)$ - Struktur schon ab etwa 150 K nicht mehr zu beobachten. Lediglich die (2×1) - und (1×2) -Struktur bilden sich auch noch bei Temperaturen bis 210 K.

Der obere Teil der Abbildung 3.28 zeigt die Intensität des $(\frac{1}{2}, \bar{1})$ - Reflexes, der (2×1) - Struktur in Abhängigkeit von der angebotenen Wasserstoffdosis bei verschiedenen Adsorptionstemperaturen.

Im unteren Teil finden sich die analogen Kurven für die $(0, \frac{3}{2})$ - Position des reziproken Gitters. Die Maxima der (2×1) -Intensität liegen alle bei derselben Dosis, was darauf schließen läßt, daß sich der Verlauf des Haftkoeffizienten mit der Bedeckung im betrachteten Temperaturbereich nicht ändert. Allerdings nimmt die Intensität der (2×1) - Reflexe allgemein mit steigender Temperatur ab. Dies ist auf drei Effekte zurückzuführen:

- Die streuenden Atome schwingen um ihre Ruhelage. Die mittlere Auslenkung der Atome nimmt mit steigender Temperatur zu, was zu einer Intensitätsabnahme der gebeugten Strahlen mit der Temperatur führt. Es handelt sich hier um das wohlbekannte Debye-Waller-Verhalten /19/.
- Die Ordnung in Adsorbat-Schichten wird durch die Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Teilchen hervorgerufen. Falls nun die thermische Energie durch Temperaturerhöhung größenordnungsmäßig diese Wechselwirkungsenergien erreicht, so bricht die Ordnung in der Adsorbatschicht zusammen. Bei solchen Ordnungs-Unordnungs-Übergängen /40/ verschwinden natürlich die betreffenden Zusatzreflexe.

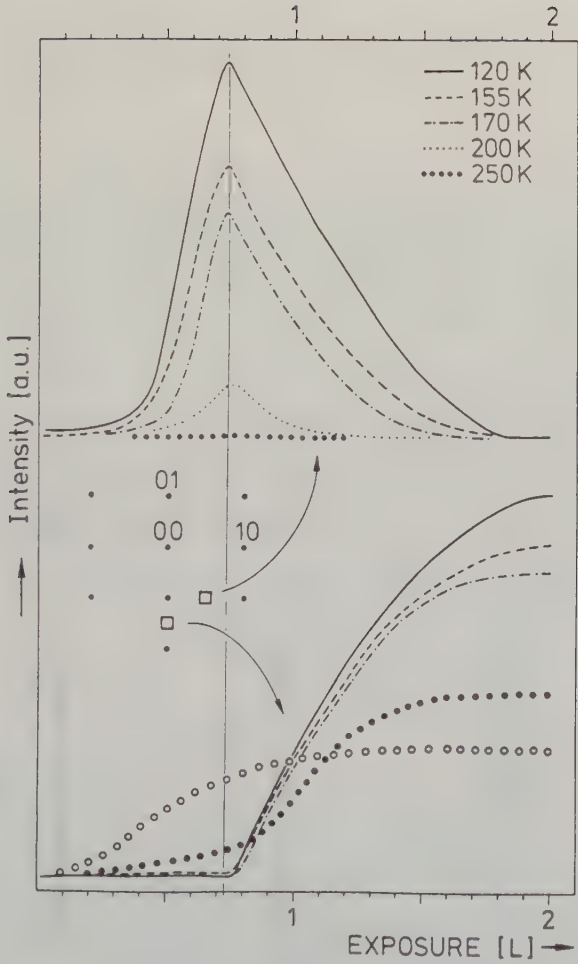
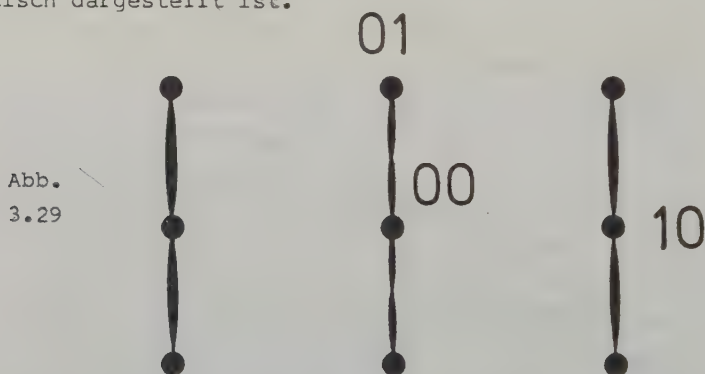


Abb. 3.28 : Schematische Darstellung der Intensität je eines Zusatzstrahles der (2x1)- und der (1x2)-Struktur bei verschiedenen Adsorptionstemperaturen ($p_{H_2} = 6.5 \times 10^{-9}$ mbar; 92 eV)

- Bei Temperaturen oberhalb von etwa 180 K bildet sich eine neue Struktur (siehe unten). In den Bereichen, wo diese Struktur vorliegt, kann sich, wie später noch gezeigt wird, die (2×1) -Struktur nicht ausbilden.

Das hier angesprochene Verhalten spiegelt sich auch in den Kurven für die (1×2) -Position wider. Bis zu einer Adsorptionstemperatur von ca. 180 K steigt die Intensität im betreffenden Fenster erst an, nachdem das Maximum der (2×1) -Intensität durchlaufen wurde und sich die (1×2) -Struktur bildet.

Bei höheren Temperaturen dagegen steigt die Intensität schon bei kleinen Dosen an. Der Grund hierfür liegt in der bereits erwähnten Bildung einer neuen Struktur, deren Beugungsbild in Abb. 3.29 schematisch dargestellt ist.



Zwischen den Grundgitterreflexen befinden sich charakteristische Streifen in der $[01]$ -Richtung des reziproken Gitters. Die Intensitätsverteilung innerhalb der Streifen hängt vom Einfallswinkel und der Energie des Primärelektronenstrahles ab (siehe Abschnitt 3.3.3.2.).

Diese Struktur ist schon seit langem bekannt /48/ und soll im folgenden Streifenstruktur genannt werden.

Wasserstoffadsorption bei Temperaturen oberhalb von etwa 220 K führt grundsätzlich zur alleinigen Bildung dieser Struktur. Abb. 3.30 zeigt die Streifenintensität in der $(\bar{1}, \frac{1}{2})$ -Position als Funktion der angebotenen Wasserstoffdosis für verschiedene Substrattemperaturen.

Diese betrugen 284 K, 268 K, 243 K und 225 K für die einzelnen Kurven, wobei die höchste Adsorptionstemperatur zu der Kurve mit der höchsten Intensität gehört. Der angewendete Wasserstoffdruck unterschied sich in den verschiedenen Experimenten nur wenig.

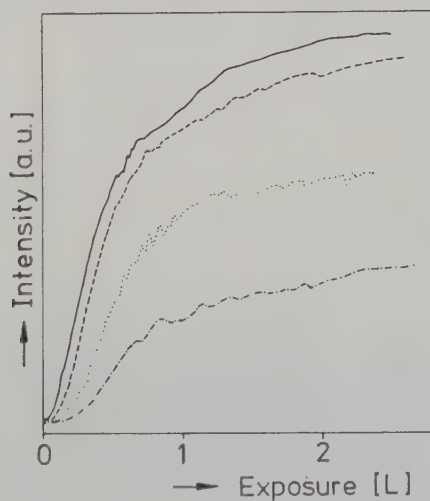


Abb. 3.30 : Streifenintensität gegen angebotene Wasserstoffdosis bei verschiedenen Substrattemperaturen (siehe Text) und nahezu konstantem Wasserstoffdruck ; 90 eV

Aus den gezeigten Kurven läßt sich sofort erkennen, daß die Bildung der Streifenstruktur ein thermisch aktivierter Prozeß ist. Die höchste Intensität wird bei der höchsten Adsorptionstemperatur erreicht, obwohl für größere Dosen (z.B. 1 L) bei höherer Adsorptionstemperatur eine niedrigere Wasserstoffbedeckung erzielt wird als bei niedrigeren Adsorptionstemperaturen (vgl. Abb. 3.6).

Zwei weitere Tatsachen verdienen Beachtung:

Die Kurven steigen erst nach Durchlaufen eines flachen Abschnitts steil an. Die Länge dieses flachen Abschnitts nimmt mit steigender Temperatur ab, was darauf schließen läßt, daß bei niedrigeren Temperaturen eine höhere Wasserstoffbedeckung aufgebaut werden muß, ehe die Streifenstruktur entstehen kann. Außerdem bildet sich die Streifenstruktur -zumindest bei höheren Adsorptionstemperaturen- schon von sehr kleiner Wasserstoffbedeckung an.

Ein derartiges Verhalten ist typisch für Systeme mit attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Adteilchen /40/, kann aber auch durch andere Effekte hervorgerufen werden, wie das z.B. im System Pt(100)/CO der Fall ist /34/.

Abb. 3.31 zeigt die Streifenintensität in der $(\bar{1}, \frac{\bar{1}}{2})$ -Position bei konstanter Adsorptionstemperatur von 285 K und verschiedenen H_2 - Drücken. Die Bildung der Streifen ist offensichtlich auch bei dieser Temperatur noch relativ langsam und schlägt sich in der Tatsache nieder, daß die Kurven bei höheren Wasserstoffdrücken erst bei größeren Dosen ansteigen.

Die Entstehung der Streifen im Zuge der Wasserstoffadsorption wurde bei verschiedenen Temperaturen mit Hilfe von Profilmessungen verfolgt. Für ein Profil senkrecht zu den Streifen, d.h. parallel zu $\underline{a}_1^*$, er-

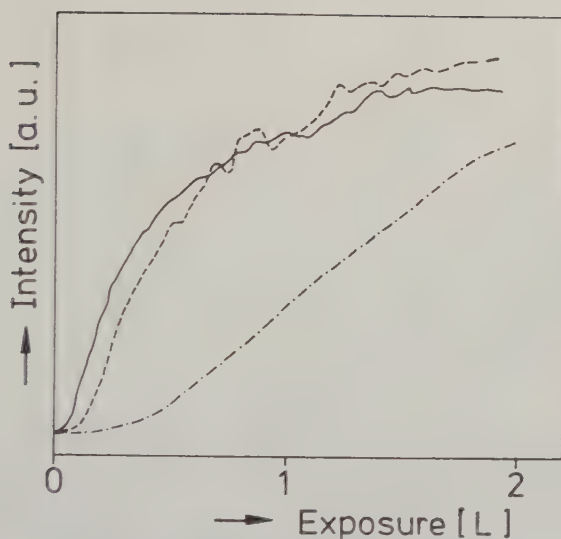


Abb. 3.31 : Streifenintensität gegen angebotene Wasserstoffdosis bei konstanter Temperatur und variierendem Wasserstoffdruck

————— $p = 7.0 \times 10^{-9}$ mbar
 - - - - - $p = 3.1 \times 10^{-8}$ mbar
 - . - . - $p = 4.7 \times 10^{-7}$ mbar

gaben sich die in Abb. 3.32 zusammengefaßten Meßdaten. In der unteren Hälfte sind die Profilhöhen gegen die angebotene Dosis aufgetragen. Bei einer Adsorptionstemperatur von 200 K (gefüllte Kreise) steigt die Intensität ab etwa 0.4 L bedingt durch die Bildung der Streifenstruktur an. Ab ca. 0.8 L ist bei dieser Temperatur noch die Ausbildung von scharfen (1x2)- Reflexen auf den Streifen zu beobachten (vgl. Abb. 3.28), die den starken Anstieg und den großen Sättigungswert der

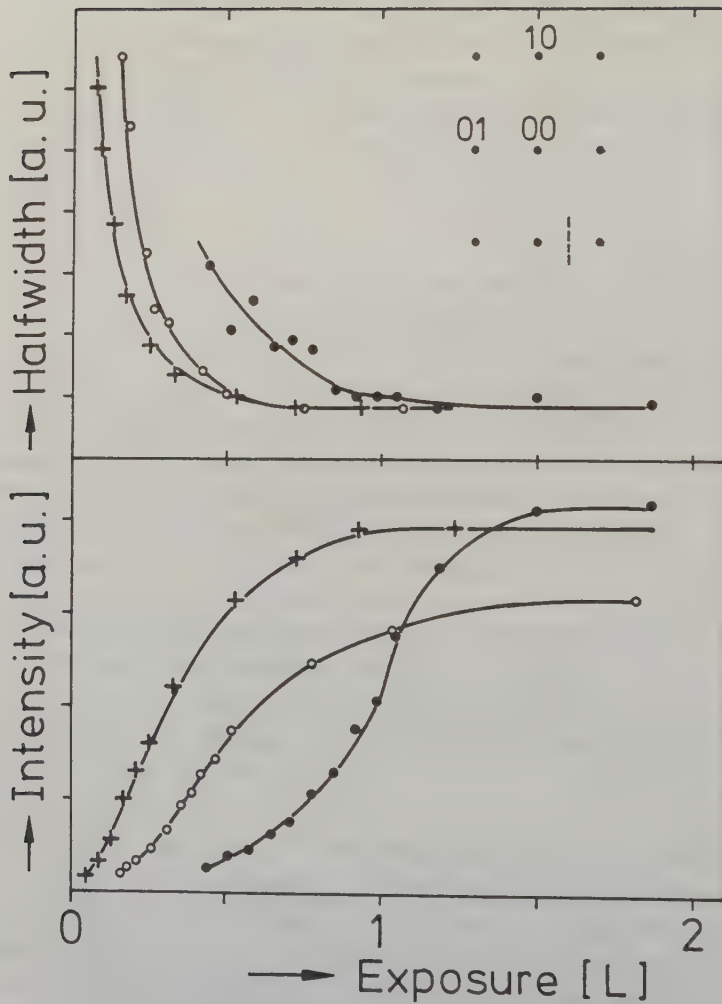


Abb. 3.32 : Halbwertsbreite und Profilhöhe des $(\frac{1}{2}, 1)$ -Reflexes bei verschiedenen Temperaturen (siehe Text) und nahezu konstantem Wasserstoffdruck ; 90 eV

Profilintensität bedingen. Bei 245 K (offene Kreise) und 285 K (Kreuze) ergeben sich ähnliche Kurven wie bei den Messungen der integralen Intensitäten. Die Kurven in der oberen Hälfte der Abb. 3.32 geben den Verlauf der Halbwertsbreite der Profile mit der Dosis bei den verschiedenen Adsorptionstemperaturen wieder. Die Halbwertsbreite wird sowohl durch die Anzahl der streuenden Atome als auch durch die durchschnittliche Größe der Inseln bestimmt, die die streuenden Atome enthalten. Für das anfängliche rasche Absinken der Halbwertsbreite kann somit auch letzterer Effekt mitverantwortlich sein.

Die in diesem Abschnitt dargestellten Messungen haben gezeigt, daß die Adsorption von Wasserstoff bei Temperaturen oberhalb 180 K zur Bildung der Streifenstruktur führt und daß dieser Prozeß thermisch aktiviert ist. Die im nächsten Abschnitt beschriebenen Temperatursprung - Experimente erlauben quantitative Aussagen über die Aktivierungsbarriere.

3.3.1.3. Temperatursprung - Experimente

Wie bereits dargelegt bildet sich bei Adsorption von Wasserstoff unterhalb von 180 K die Streifenstruktur nicht, sondern je nach Bedeckung eine der anderen in Abschnitt 3.3.1.1. vorgestellten Strukturen. Dies eröffnet die Möglichkeit bei tiefen Temperaturen (130 K) eine gewisse Menge an Wasserstoff zu adsorbieren, dann bis zu einer bestimmten Temperatur zu heizen und die Entwicklung der Streifenstruktur bei konstanter Temperatur zu verfolgen. Die Variation der Temperatur, bei welcher der Prozeß beobachtet wird, beeinflußt die Geschwindigkeit des Prozesses und bringt so die gewünschte Information über die Akti-

vierungsbarriere. Experimente dieser Art wurden für zwei Wasserstoffbedeckungen, nämlich $\theta = 0.15$ und $\theta = 0.95$, durchgeführt.

Abb. 3.33 zeigt schematisch einige der Kurven bei der kleineren Bedeckung und im oberen Teil den Verlauf der Proben temperatur während eines der Experimente. Die angewandten Methoden der Probenheizung und -kühlung begrenzten die Genauigkeit, mit der ein stufenförmiger Temperatursprung angenähert werden konnte. Die Heizrate während der Aufheizphase lag bei ungefähr 20 K/s und das "Überschwingen" der Kristalltemperatur bei höchstens 3 K. Als Zeitnullpunkt wurde das erste Erreichen der Endtemperatur gewählt und die an diesem Punkt gemessene Intensität als Untergrund abgezogen.

Der Temperaturbereich, in dem die Entstehung der Streifenstruktur beobachtet werden konnte, war durch mehrere Faktoren begrenzt. Einmal liegt die Umwandlungsgeschwindigkeit für niedrige Temperaturen bei sehr kleinen Werten, so daß lange Meßzeiten notwendig würden, um nennenswerte Intensitätsänderungen beobachten zu können. In diesem Falle verursacht dann aber Restgasadsorption eine Kontamination des Kristalles. Bei hohen Temperaturen besteht einerseits die Möglichkeit, daß der Prozeß zu schnell wird und schon zu großem Teil während der Aufheizphase abläuft und andererseits die Möglichkeit der Desorption von Wasserstoff. Der Anstieg der TD-Spektren (Abb. 3.1) für die jeweilige Bedeckung diente daher als Kriterium für die Wahl der höchsten zur Anwendung kommenden Endtemperatur. Die entsprechende Kurve in Abb. 3.33 ist die durchgezogene Linie. Sie wurde bei 270 K aufgenommen, die anderen bei 260 K, 253 K und 239 K (in Richtung abnehmender Intensität). Die

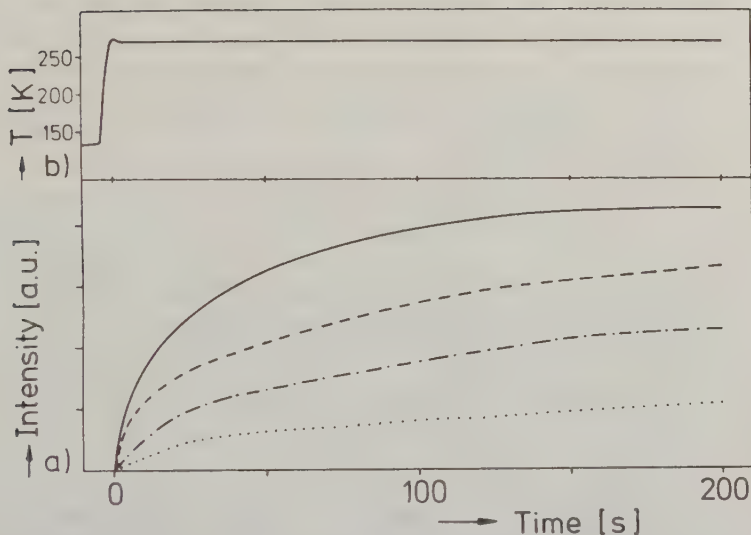


Abb. 3.33 : Schematische Darstellung der Kurven für die Streifenintensität nach sprungartiger Erhöhung der Kristalltemperatur (siehe Text)

Messung der hier dargestellten integralen Intensität erfolgte in der $(\bar{1}, 1/2)$ -Position des reziproken Gitters bei einer Primärelektronenenergie von 86 eV.

Im Gegensatz zu den im vorigen Abschnitt dargestellten Adsorptionsmessungen steigt die Streifenintensität hier schon von Beginn an, die Steigung ist dabei umso größer, je höher die gewählte Endtemperatur war. Bei fortschreitender Dauer der Umwandlung flachen die Kurven immer mehr ab.

Nach einer Theorie von Avrami /41-43/ soll eine Vielzahl von Festkörperumwandlungen einem Gesetz der Form

$$\frac{V_T}{V} = 1 - \exp(-k \cdot t^n) \quad (3.10)$$

folgen /44/. V_T ist dabei das Volumen des zum Zeitpunkt t bereits transformierten Materials, V das Gesamtvolumen, k und n Konstanten. Da die LEED - Intensität proportional zur Anzahl der Streuer ist (Gleichung 2.11) gilt

$$\frac{V_T}{V} = \frac{I}{I_\infty} \quad , \quad (3.11)$$

wobei I_∞ die aus der vollständig ausgebildeten Streifenstruktur resultierende Intensität darstellt. I_∞ wurde im vorliegenden Fall aus der Kurve bestimmt, die sich bei der höchsten Endtemperatur ergab.

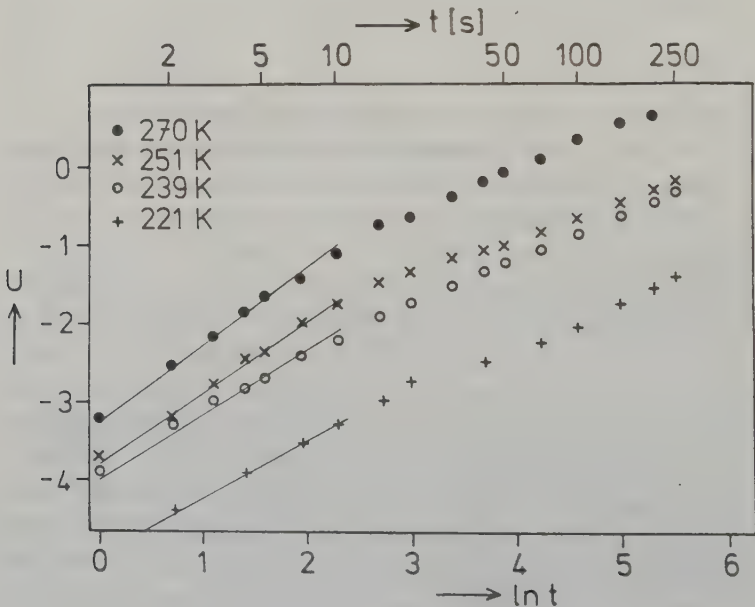


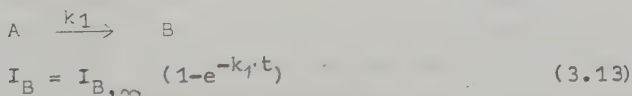
Abb. 3.34 : Auswertung der Temperatursprung - Experimente nach Gleichung 3.12

Umformung von 3.10 liefert:

$$U = \ln \ln (1 - I/I_{\infty})^{-1} = n \ln t + \ln k \quad (3.12)$$

Trägt man also für eine bestimmte Messung U gegen $\ln t$ auf, so sollte sich eine Gerade mit der Steigung n ergeben. Ist die Konstante n temperaturunabhängig, so sollten aus den Messungen bei den verschiedenen Endtemperaturen eine Schar von parallelen Geraden resultieren. Das Ergebnis einer derartigen Auftragung für die kleinere Wasserstoffbedeckung zeigt Abb. 3.34.

Der durch 3.12 geforderte lineare Zusammenhang ist recht gut erfüllt und die erhaltenen Geraden sind auch ungefähr parallel. Allerdings gilt dies nur bis zu Zeiten von etwa 10s, wo ein recht deutlicher Knick in den Kurven zu beobachten ist. Die anfängliche Steigung der Geraden beträgt ungefähr eins ($\pm 20\%$). Das gleiche Ergebnis brachte auch die Auswertung für die größere Wasserstoffbedeckung von $\theta = 0.95$. Die Bildung der Streifenstruktur folgt also bei beiden Bedeckungen in diesem Stadium formal einer Kinetik erster Ordnung:



3.13 ist identisch mit 3.10 für $n = 1$. Die Atome B entsprechen dabei den Streuern der Streifenstruktur, bei denen es sich, wie in Abschnitt 3.3.3 gezeigt wird, nicht um Wasserstoffatome, sondern um Nickelatome handelt.

Durch Umformung erhält man aus 3.10, 3.11 für $n = 1$:

$$V = \ln (1 - \frac{I}{I_{\infty}})^{-1} = kt \quad (3.14)$$

Trägt man V gegen t auf, so erhält man für die verschiedenen Endtemperaturen jeweils Geraden.

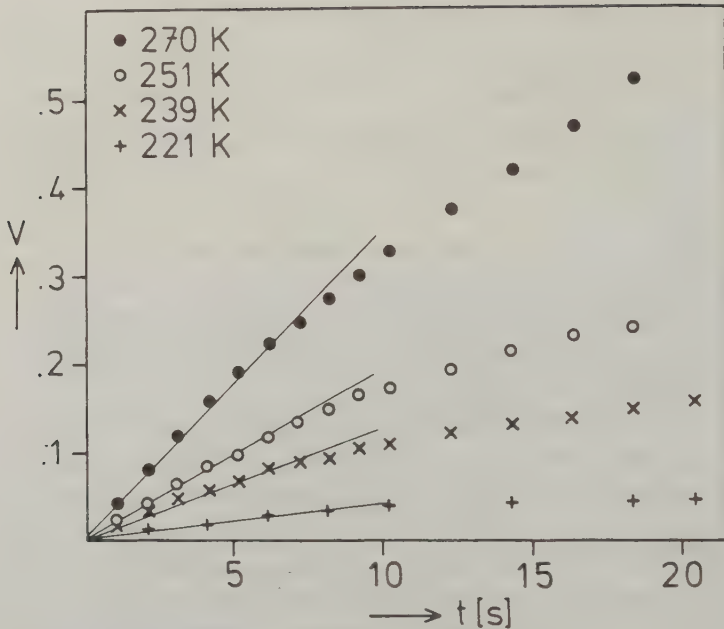


Abb. 3.35 : Auftragung der Daten nach 1. Ordnung
(Gleichung 3.14)

Abb. 3.35 zeigt dies für die kleinere Wasserstoffbedeckung und einige Temperaturen. Die Steigung der eingezeichneten Geraden entspricht nach 3.14 gerade der Geschwindigkeitskonstanten bei der jeweiligen Temperatur.

Wie für eine große Anzahl von anderen Prozessen läßt sich auch hier die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten durch die Arrhenius-Gleichung beschreiben:

$$k = v \cdot e^{-E_a/RT} \quad (3.15)$$

$$\text{bzw. } \ln k = \ln v - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3.16)$$

Wird $\ln k$ gegen T^{-1} aufgetragen, so ergibt sich

nach 3.16 eine Gerade mit der Steigung $-E_a/R$ und dem Achsenabschnitt $\ln \psi$. Die Ergebnisse für beide Serien sind in Abb. 3.36 zusammengefaßt, wobei die Experimente mit $\theta = 0.95$ die Meßpunkte lieferten, die durch offene Kreise gekennzeichnet sind. Qualitativ ist zunächst zu erkennen, daß bei allen Temperaturen die Geschwindigkeitskonstante bei der höheren Wasserstoffbedeckung größer ist als bei der niedrigeren. Je höher die Bedeckung, desto schneller bildet sich also die Streifenstruktur.

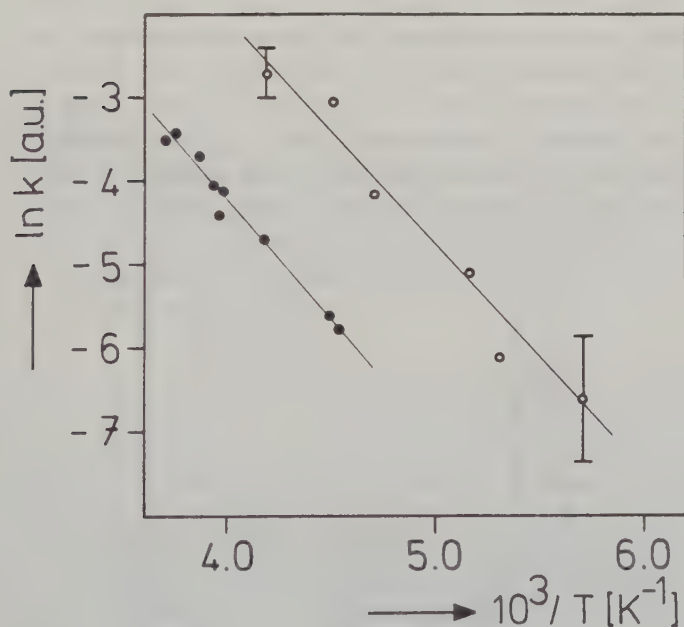


Abb. 3.36 : Arrhenius - Auftragung der Anfangssteigungen in Abb. 3.35 (Gleichung 3.16)

● $\theta = 0.15$

○ $\theta = 0.95$

Für die beiden hier zur Anwendung gekommenen Bedeckungen resultiert im Rahmen der Meßgenauigkeit die gleiche Steigung und damit auch die gleiche Aktivierungsenergie von 24 ± 4 kJ/mol. Die Frequenzfaktoren bestimmen sich zu $1 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ ($\theta = 0.15$) bzw. $2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ ($\theta = 0.95$) und unterscheiden sich also um mehr als eine Größenordnung. Beide Werte sind allerdings für eine Reaktion erster Ordnung sehr niedrig, da "normale" Werte ungefähr 10^{13} s^{-1} betragen.

Im Rahmen der Serie mit der größeren Wasserstoffbedeckung wurden auch Profilmessungen durchgeführt. Die Profile wurden in der $(\bar{1}, \frac{1}{2})$ - Position des reziproken Gitters entlang von $\underline{a}_1^*$ - d.h. senkrecht zu den Streifen - vermessen. Vom Zeitpunkt einer einigermaßen sicheren Bestimmung an bleibt die Halbwertsbreite dieser Profile konstant.

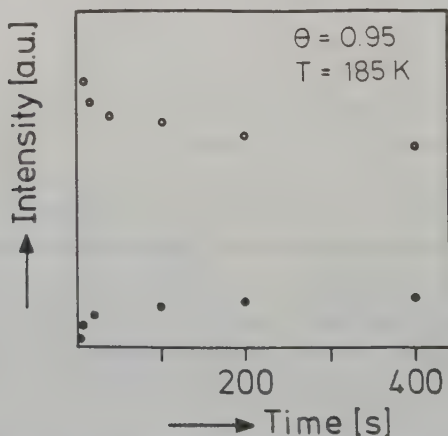


Abb. 3.37 : Profilhöhe von Streifen- und (2×1) - Reflex nach Temperatursprung auf 185 K (95 eV)

Bei $\Theta = 0.95$ liegt nach Adsorption bei 120 K die (2x1)- Struktur vor. Während einiger Experimente wurde auch die Intensität des $(\frac{1}{2}, 1)$ - Strahles der (2x1)- Struktur aufgezeichnet. Bei relativ niedrigen Temperaturen (180 K) bildet sich zwar schon die Streifenstruktur, aber auch die (2x1)- Reflexe sind noch zu sehen. Bei höheren Temperaturen sind die (2x1)- Reflexe wegen des Ordnungs-Unordnungs-Übergangs nicht mehr zu beobachten (siehe nächster Abschnitt). Abb.3.37 zeigt die Ergebnisse für die Profilhöhe von (2x1)- (offene Kreise) und Streifenstruktur (gefüllte Kreise). Nach anfänglichem stärkeren Abfallen sinkt die Intensität des (2x1)- Reflexes nur langsam. Beide Strukturen liegen hier in großen Inseln vor, da die Halbwertsbreite der Reflexe durch die Instrumentenfunktion gegeben ist. Bei der Auflösung dieser großen (2x1)- Inseln muß anscheinend eine relativ große Aktivierungsbarriere überwunden werden und die Streifenstruktur kann sich in den Bereichen, in denen die (2x1)- Struktur vorliegt, nicht bilden.

3.3.2. Temperaturabhängige Messungen

3.3.2.1. Adsorption bei 120 K

3.3.2.1.1. Verhalten bis $\Theta = 1$

Wie in Abschnitt 3.3.1.1. dargestellt, führt die Adsorption von Wasserstoff bei 120 K zu einer ganzen Sequenz von LEED-Strukturen. Durch Temperaturerhöhung lassen sich alle diese Strukturen in die Streifenstruktur überführen. Dies ist auch bei sehr kleinen Bedeckungsgraden noch möglich. In den hier beschriebenen temperaturabhängigen Messungen kam, wenn keine andere Angabe erfolgt, eine Heizrate von etwa 1 K/s zur Anwendung.

In Abb. 3.38 ist das Verhalten je eines Zusatzreflexes der angegebenen LEED-Strukturen (durchgezogene Linien) und die Entwicklung der Streifenintensität (gestrichelte Linien) festgehalten. Die Energie der Primärelektronen betrug in allen Fällen 92 eV (bei senkrechtem Einfallswinkel). Die Messung der Streifenintensität erfolgte in der $(\bar{1}, \frac{1}{2})$ -Position.

Für die c (2x4)-Struktur wurde die Intensität des $(\frac{1}{2}, \frac{3}{4})$ -Zusatzstrahles aufgezeichnet. Schon bei ca. 170 K ist dieser Reflex nicht mehr zu beobachten, während die Streifenintensität erst ab 210 K ansteigt. Streifenbildung und Ordnungs-Unordnungs-Übergang in der Adsicht laufen bei dieser Wasserstoffbedeckung noch getrennt ab. Die Angabe einer Übergangstemperatur (für den Ordnungs-Unordnungs-Übergang) ist hier nicht möglich, da kein Wendepunkt im Intensitätsverlauf des Zusatzreflexes zu erkennen ist. Hierzu wären Messungen bei tieferen Temperaturen notwendig.

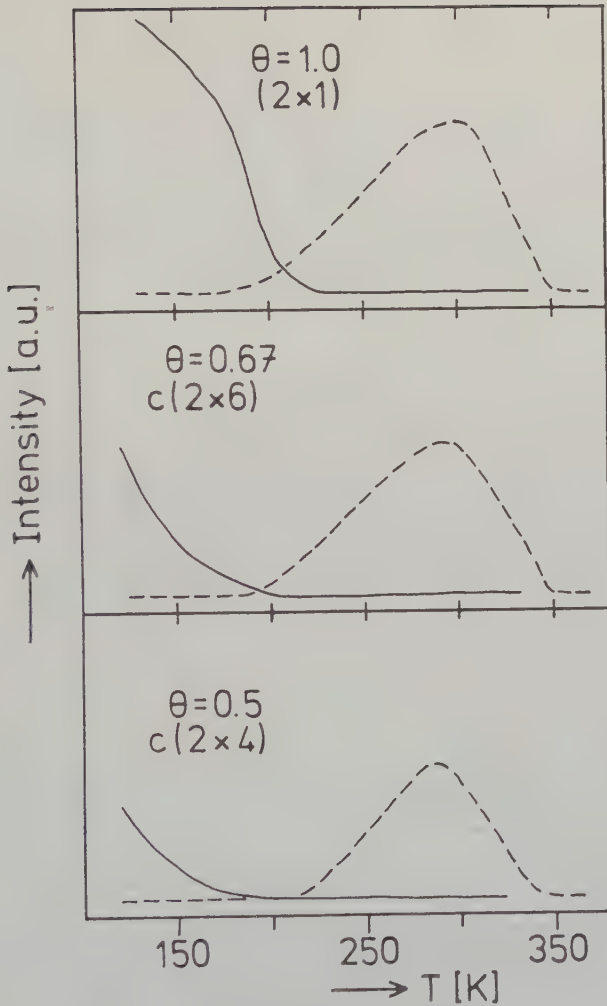


Abb. 3.38 : Streifenintensität und Intensität von $(1/2, X)$ -Zusatzreflexen der angegebenen Strukturen beim Aufheizen nach Adsorption bei 120 K (92 eV)

Bei einer Wasserstoffbedeckung von etwa $2/3$, also im Bereich der $c(2 \times 6)$ -Struktur, beginnen die Kurve des hier vermessenen $(\frac{1}{2}, \frac{5}{6})$ -Zusatzstrahles und die der Streifenstruktur zu überlappen (Abb. 3.38 Mitte). Einerseits beginnt die Bildung der Streifenphase schon bei tieferen Temperaturen, andererseits ist der Ordnungs-Unordnungs-Übergang hier offensichtlich zu höheren Temperaturen verschoben. Auch das Maximum der Streifenintensität liegt bei etwas höherer Temperatur.

Dieser Trend setzt sich auch bei noch höheren Wasserstoffbedeckungen fort (Abb. 3.38 oben). Zwischen 180 K und 215 K liegen die Streifen- und die (2×1) -Struktur, deren $(\frac{1}{2}, \bar{1})$ -Strahl hier dargestellt ist, nebeneinander vor. Die Übergangstemperatur für die (2×1) -Struktur liegt bei etwa 170 K bis 180 K. Eine exaktere Angabe ist nicht möglich, da einerseits keine Korrektur für das Debye-Waller-Verhalten durchgeführt werden konnte und andererseits bereits die Bildung der Streifenstruktur beginnt. Wiederum hat sich das Maximum der Streifenintensität zu etwas höheren Temperaturen verschoben. Oberhalb von 350 K läßt sich die Streifenstruktur nicht mehr beobachten. Das LEED-Bild zeigt nur mehr die Grundgitterreflexe.

Die Bildung der Streifenstruktur beim Aufheizen des Kristalls (nach der Adsorption von Wasserstoff bei 120 K) wurde auch mit Profilmessungen verfolgt. Für ein Profil quer zu den Streifen ergab sich dabei der in Abb. 3.39 dargestellte Verlauf der Halbwertsbreite. Im unteren Teil ist zum Vergleich der Verlauf der integralen Intensität wiedergegeben. Die Breite der Streifen lag auch bei der höchsten Bedeckung noch über der instrumentellen Auflösung.

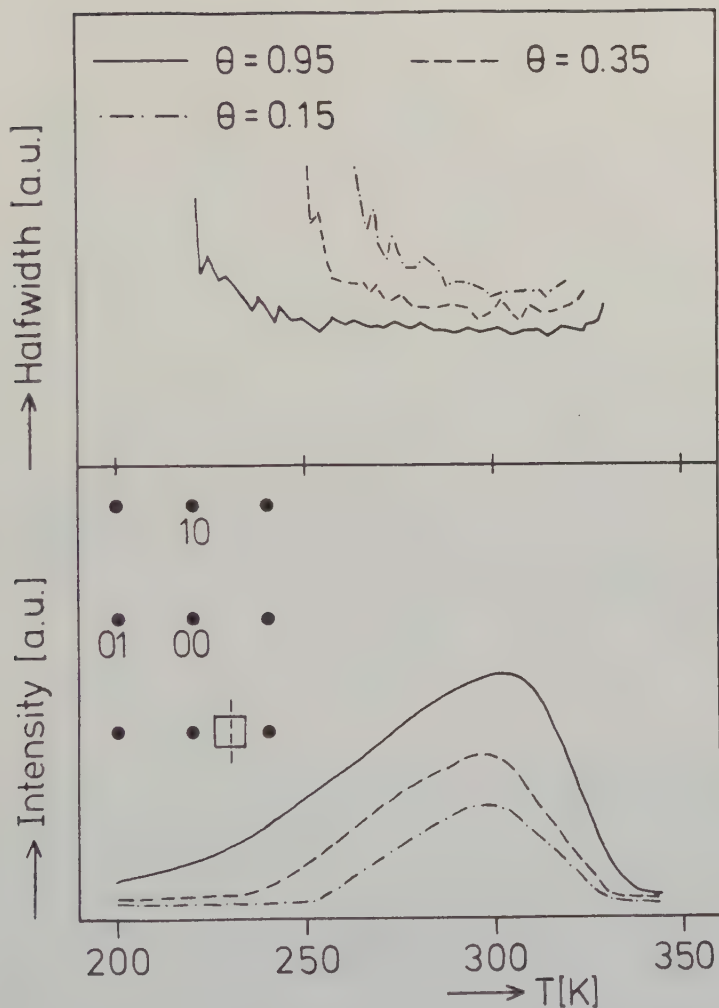


Abb. 3.39 : Halbwertsbreite und integrale Streifenintensität in der $(1, 1/2)$ -Position beim Aufheizen (1 K/s) nach Adsorption bei 120 K ; 92eV

Bei ihrer Entstehung sind die Streifen stark verbreitert, was darauf hindeutet, daß zu diesem Zeitpunkt relativ viele kleine Inseln vorliegen. Später durchläuft die Halbwertsbreite ein mehr oder minder breites Plateau, während die integrale Intensität das Maximum durchläuft. Schließlich fällt die integrale Intensität stark ab, während die Halbwertsbreite erst konstant bleibt, später etwas ansteigt und dann aufgrund der zu geringen Intensität nicht mehr zu bestimmen war. Vergleicht man die Halbwertsbreiten bei gleicher integraler Intensität vor und nach Durchlaufen des Maximums, so stellt man fest, daß die Halbwertsbreite vor dem Durchlaufen des Maximums größer ist (außer natürlich in den Bereichen konstanter Halbwertsbreite). Dies zeigt eine Vergrößerung der durchschnittlichen Inselgröße an (Ostwald-Reifung).

Im Zusammenhang mit der Bildung der Streifenstruktur sei noch auf zwei wichtige Tatsachen hingewiesen:

Wird der Aufheizvorgang unterbrochen, nachdem sich bereits Streifen gebildet haben, so verschwinden die Streifen bei Abkühlen nicht. Die Intensität nimmt im Gegenteil zu, was durch das normale Debye-Waller-Verhalten hervorgerufen wird. Die Bildung der Streifenstruktur ist daher ein irreversibler Prozeß.

Außerdem kann die Streifenbildung auch noch bei sehr kleinen Wasserstoffbedeckungen vonstatten gehen. So reichte eine bei 120 K angebotene Dosis von 0.05 L ($\hat{=}$ $\theta \approx 0.08$) aus, um beim anschließenden Aufheizen die Bildung der Streifenphase noch beobachten zu können. Aus dieser Angabe lassen sich jedoch keine Rückschlüsse auf den lokal zur Umwandlung notwendigen Bedeckungsgrad ziehen (Siehe Abschnitt 4.4.4.3.1).

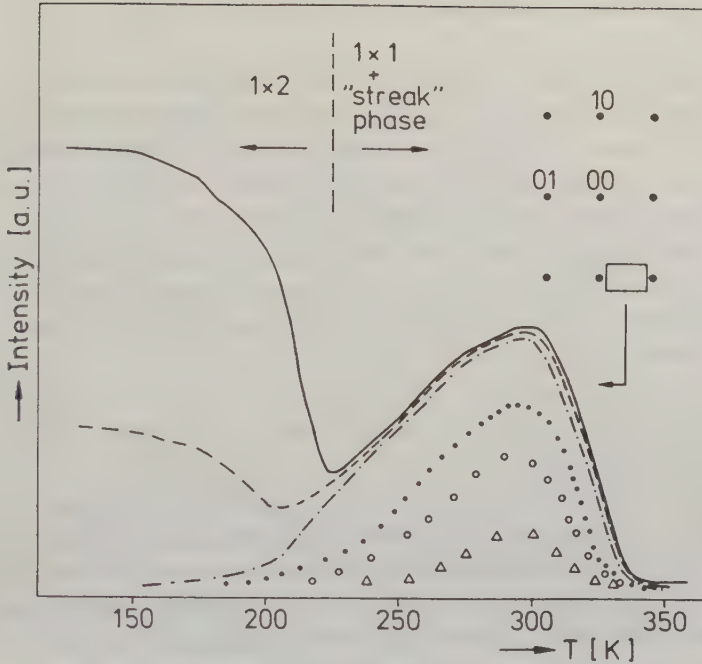


Abb. 3.40: Streifenintensität beim Aufheizen nach Adsorption bei 120 K ($\theta = 0.16, 0.31, 0.62, 0.77, 0.98, 1.17, 1.50$)

In Abb. 3.40 ist das Verhalten der Streifenintensität im angegebenen Bereich des reziproken Gitters für sechs verschiedene Wasserstoffbedeckungen (0.16, 0.31, 0.62, 0.77, 0.98, 1.17, 1.5) zusammengefaßt. Bei niedrigen Bedeckungen beginnt das Wachstum der Streifenstruktur erst bei höheren Temperaturen. Das Intensitätsmaximum verschiebt sich mit steigender Bedeckung zuerst zu niedrigerer, dann zu höherer Temperatur.

3.3.2.1.2. Verhalten oberhalb von $\theta = 1$

Die Zusatzreflexe der (1x2)- Struktur wurden in den Messungen von Abb. 3.40 miterfaßt. Daher beginnen die Kurven für $\theta = 1.17$ und 1.5 bei nicht-verschwindender Intensität. Die Intensität nimmt bei Temperaturerhöhung zunächst langsam, dann sehr steil ab. Nach Durchlaufen eines Minimums, das sich mit steigender Bedeckung zu höheren Temperaturen verschiebt, wird der Intensitätsverlauf mit dem für $\theta = 1$ identisch.

Die Zusatzreflexe der (1x2)- Struktur zeigen keinen Tempereffekt:

Aufheizen bis 160 K und anschließendes Abkühlen führt zu keiner Intensitätsvergrößerung. Dies zeigt, daß keine merkliche Aktivierungsbarriere bei der Ausbildung der (1x2)- Struktur zu überwinden ist. Wird eine bei 120 K gesättigte Fläche langsam bis 230 K geheizt und wieder abgekühlt, so bildet sich die (1x2)- Struktur nicht wieder. Es sind nur die Streifen im LEED- Bild zu sehen. Wendet man dagegen hohe Heizraten an, so verschwindet die (1x2)- Struktur zwar auch, aber zusätzlich zu den Streifen sind (2x1)- Reflexe zu beobachten.

Eine genauere Darstellung der Temperaturabhängigkeit von verschiedenen Strahlen nach Sättigung der Probe bei 120 K findet sich in Abb. 3.41. Die Kurve für Fenster 2 beginnt schon bei ca. 180 K zu steigen, also bevor die (1x2)- Intensität (Fenster 3) ihr Minimum erreicht hat. (1x2)- und Streifenstruktur koexistieren daher im Temperaturbereich $180 \text{ K} < T < 220 \text{ K}$.

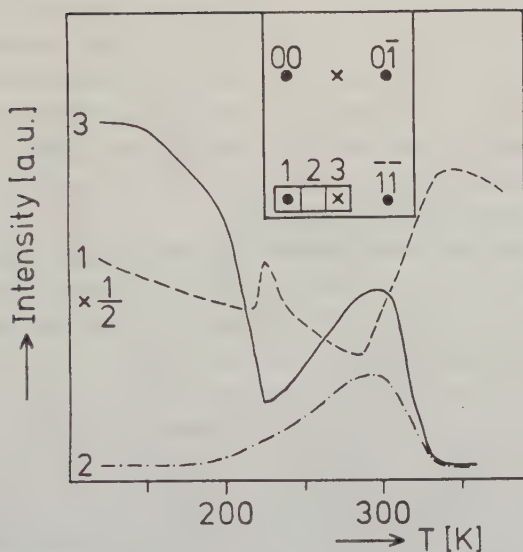


Abb. 3.41 : Verhalten der Intensität in den angegebenen Fenstern beim Aufheizen nach Sättigung bei 120 K (92 eV)

1 : Ganzzahliger Reflex

2 : Streifen

3 : (1x2) + Streifen

Von großer Wichtigkeit ist das Verhalten des $(\bar{1},0)$ -reflexes (Fenster 1). Seine Intensität durchläuft ein Maximum bei etwa 225 K, wo der $(\bar{1},\frac{1}{2})$ - Strahl gerade minimale Intensität besitzt. Der Primärelektronenmenge war so gewählt, daß der $(\bar{1}0)$ - Strahl in der (1x2)- Struktur geringere Intensität hatte als in der (2x1)- Struktur, dagegen höhere Intensität als in der Streifenstruktur.

Die Profile der (1x2)- Zusatzreflexe zeigen beim Übergang in die Streifenstruktur eine geringfügige Verbreiterung ihrer Halbwertsbreite in Richtung von

$\underline{a}_1^*$, d.h. senkrecht zu den Streifen. In Abb. 3.42 sind die Ergebnisse einer entsprechenden Messung dargestellt, in der das Profil entlang von $\underline{a}_2^*$ gelegt wurde, also in Richtung der Streifen. Die Energie der Primärelektronen betrug 48 eV. Um den (0,0)-Reflex mitbeobachten zu können, wurde ein schräger Einfallswinkel gewählt. Die Messungen wurden ohne den in Abschnitt 2 beschriebenen Untergrundabzug durchgeführt.

Bei niedrigen Temperaturen ist die Breite des (1x2)-Zusatzreflexes ($1, \frac{1}{2}$) durch die Instrumentenfunktion gegeben. Die Intensität zwischen den beiden Reflexen liegt -bezogen auf die willkürlich definierte Nulllinie- bei niedrigen Werten, ab etwa 180 K steigt diese jedoch deutlich an. Zwischen 200 K und 230 K sinkt die Profilhöhe des ($0, \frac{1}{2}$)-Reflexes drastisch ab. Bis zu einer Temperatur von 215 K, ab der eine zweifelsfreie Bestimmung nicht mehr möglich ist, bleibt die Halbwertsbreite des (1x2)-Zusatzstrahles konstant. Oberhalb von 225 K nimmt die Intensität der Streifen zu. Sie verteilt sich über die gesamte Länge des Profils und führt zu einer deutlichen Verbreiterung des Profil-"fusses" des (0,0)-Strahles. Bei 340 K läßt sich das breite Maximum um die ($0, \frac{1}{2}$)-Position nicht mehr beobachten. Bei noch etwas höheren Temperaturen fällt die Untergrundintensität bis auf einen Wert, der ungefähr dem bei 140 K vorgelegenen entspricht. Das Anwachsen der Untergrundintensität zwischen 230 K und 310 K wird also durch das Wachstum der Streifenstruktur verursacht und nicht durch eine Zunahme des diffusen Untergrundes mit der Temperatur.

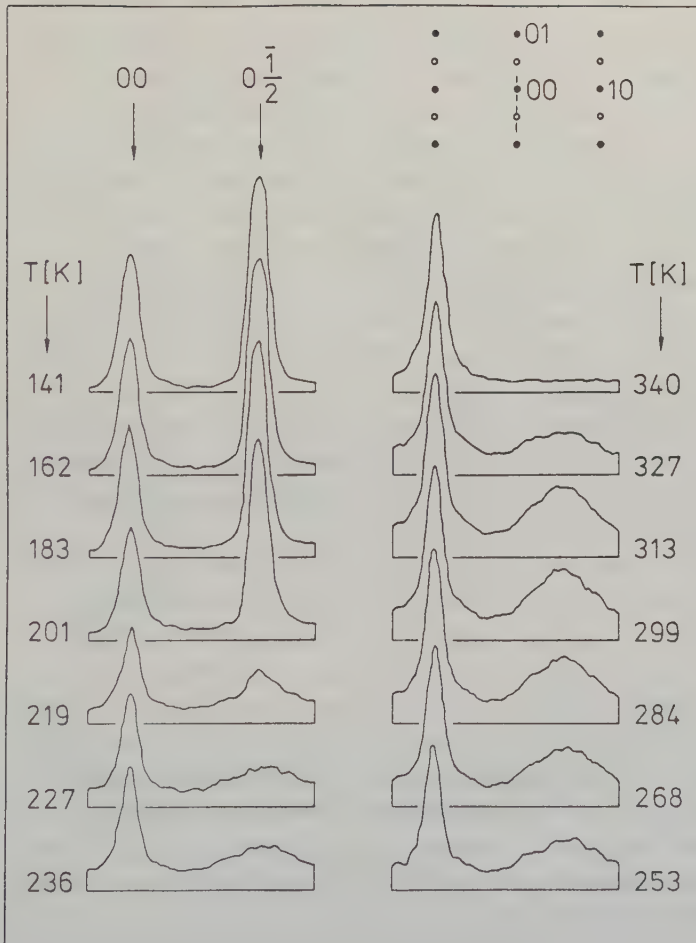


Abb. 3.42 : Profilmessungen während des Aufheizens
nach Sättigung der Probe bei 120 K
(schräger Einfallswinkel ; 48 eV)

3.3.2.2. Isobaren

Beim Abkühlen der reinen Ni (110)- Fläche in Wasserstoff entsteht ebenfalls die Streifenstruktur, was bei der Interpretation von Gleichgewichtsmessungen beachtet werden muß. Um die in Abschnitt 3.2.2.3. beschriebenen $\Delta\psi$ - Isobaren mit entsprechenden LEED- Daten zu korrelieren, wurden derartigen Messungen unmittelbar aufeinander folgend unter identischen Bedingungen durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 3.43. zusammengefaßt. Die durchgezogenen Linien stellen die erhaltenen $\Delta\psi$ - Kurven für Aufheiz- bzw. Abkühlvorgang dar. Die gefüllten Kreise repräsentieren den Verlauf der LEED- Intensität im eingezeichneten Fenster beim Abkühlen. An der durch den Pfeil gekennzeichneten Stelle (330 K) erfolgte die Normalisierung der Intensitäts- in Bezug auf die $\Delta\psi$ - Skala.

Während des Abkühlens liegen die beiden Kurven bis zu einem $\Delta\psi$ - Wert von etwa 375 mV aufeinander, was zeigt, daß anfänglich die Austrittsarbeit und die Streifenintensität einander proportional sind. Bei niedrigeren Temperaturen steigt $\Delta\psi$ dann weniger an als die LEED- Intensität, was durch Depolarisationserscheinungen hervorgerufen werden kann. Ab ca. 290 K bleibt die Streifenintensität nahezu konstant, während $\Delta\psi$ noch ansteigt. Bei tieferen Temperaturen als 270 K liegen die Kurven dann wieder übereinander.

Bei 150 K wurde die Richtung der Temperaturänderung umgekehrt und $\Delta\psi$ bzw. LEED- Intensität (offene Kreise) beim Aufheizen mitgeschrieben. Während die Austrittsarbeit kontinuierlich absinkt, steigt die Streifenintensität bei ca. 270 K an, durchläuft ein Maximum bei etwa 305 K und fällt schließlich

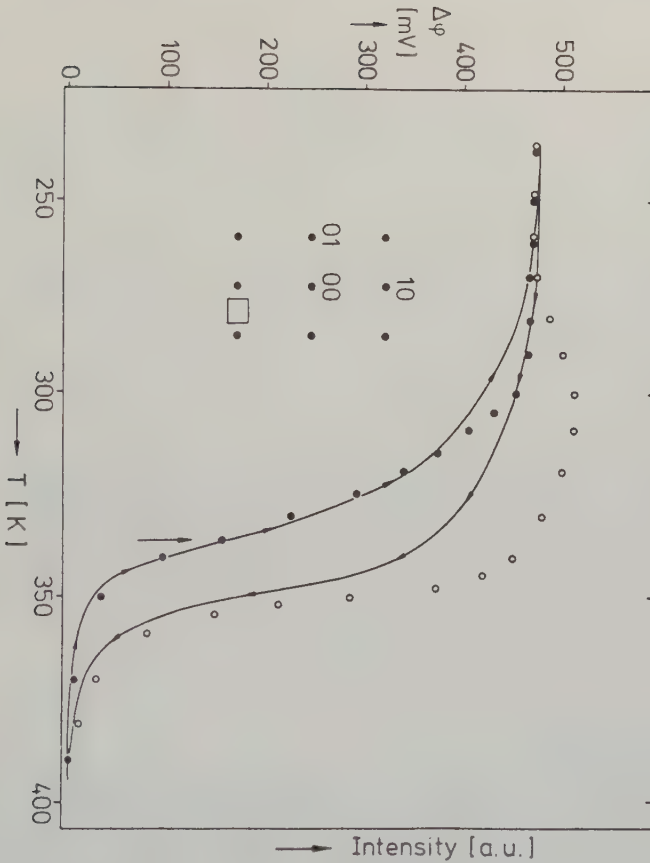


Abb. 3.43 : Verhalten der Streifenintensität beim langsamen Abkühlen (●) und Aufheizen (○) in Wasserstoff ($p = 1.3 \times 10^{-7}$ mbar ; 90 eV). Zum Vergleich wurden auch die entsprechenden $\Delta\psi$ - Kurven dargestellt

ab 340 K steil ab. Die Kurve für die LEED-Intensität zeigt im Temperaturbereich oberhalb von 350 K gegenüber der $\Delta\varphi$ -Kurve eine Verschiebung zu höheren Temperaturen. Allerdings liegt diese Verschiebung für $\Delta\varphi < \approx 250$ mV ($T > 345$ K) innerhalb der experimentellen Unsicherheit für die Übereinstimmung der Temperaturskala in den beiden Messungen (± 3 K).

Bei einer Interpretation der Daten muß beachtet werden, daß die Bildung der Streifenstruktur und das Adsorptions- Desorptions- Gleichgewicht gemeinsam den Verlauf der Kurven bestimmen (siehe Diskussion).

In einer gesonderten Messung wurde die Intensitätsverteilung in den Streifen beim langsamen Abkühlen und Aufheizen in Wasserstoff verfolgt. Die Heiz- und Abkühlrate betrug 0.3 K/s, der Wasserstoffdruck wiederum 1.3×10^{-7} mbar. Das verwendete Profil lag über $(\bar{1}, 1)$ - und $(\bar{1}, 0)$ - Strahl (Abb. 3.44). Die Messung erfolgte ohne Untergrundabzug. Der Nullpunkt der Intensität für die einzelnen Profile in Abb. 3.44 ist willkürlich gewählt, jedoch für alle Profile derselbe.

Zwischen 345 K und 330 K wächst die Streifenintensität stark an. Wiederum ist sie über die gesamte Profillänge verteilt und zeigt diverse Maxima, die teilweise von den Grundgitterreflexen überlagert sind. Das Auftreten dieser Maxima und ihre Position im reziproken Gitter ist stark von der gewählten Primärstrahlenenergie und vom Einfallswinkel der Primärelektronen abhängig (siehe nächster Abschnitt). Hier (95 eV, schräger Einfall) beobachtet man ein ausgeprägtes Maximum in der $(\bar{1}, \frac{1}{2})$ - Position, das größenordnungsmäßig ähnliche Intensität wie die Grundgitterreflexe besitzt.

Beim Aufheizen (rechte Spalte von Abb. 3.44) lassen sich keine augenfälligen Ordnungsprozesse bemerken, die sich etwa in einem Anwachsen der Inten-

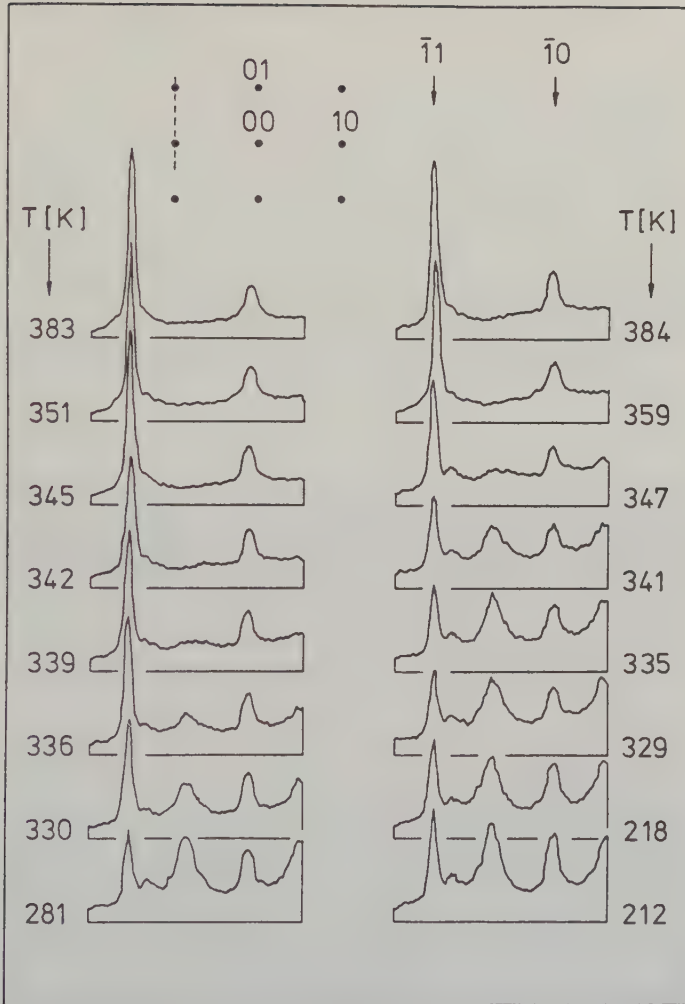


Abb. 3.44 : Profilmessungen während des langsamen
Abkühlens und Aufheizens in Wasserstoff
(schräger Einfall ; 95 eV)

sität des halbzahligen Reflexes, einer Verringerung seiner Halbwertsbreite oder in einer Abnahme der Untergrundintensität äußern könnten. Auffällig ist jedoch, daß die Intensität des kleinen Maximums (Position ca. $(\bar{1}, \frac{2}{3})$) zwischen 335 K und 347 K sich kaum verändert, während der halbzahlige Reflex schon stark an Intensität verliert. Bei etwa 390 K (hier nicht gezeigt) ergeben sich nahezu identische Profile vor und nach dem Abkühlen, was nennenswerte Restgasadsorption, etwa von CO, ausschließt. Die Messungen werden in Abschnitt 4.5 weiter diskutiert.

3.3.3. Energieabhängige Messungen

3.3.3.1 Übersicht

Für eine große Zahl von Reflexen der verschiedenen Strukturen wurde die Intensität in Abhängigkeit von der Primärstrahlenenergie bei definiertem Einfallswinkel aufgezeichnet. Diese sogenannten I-V-Kurven können dann mit theoretisch, aufgrund eines bestimmten Strukturmodelles berechneten, I-V-Kurven verglichen werden (siehe Abschnitt 4.2.1). In den letzten Jahren wurden über solche LEED-I-V-Analysen eine Vielzahl von zweidimensionalen Strukturen aufgeklärt /46/.

Die Messungen wurden bei der tiefsten experimentell erreichbaren Temperatur (120 K) durchgeführt. Die Festlegung des Einfallswinkels des Primärelektronenstrahles erfolgte über die Winkel θ und φ . θ ist der Winkel zwischen einfallendem Strahl und Oberflächennormale und kann theoretisch Werte zwischen 0° (senkrechter Einfall) und 90° (streifender Einfall) annehmen. Der experimentell zugängliche Bereich liegt zwischen 0° und etwa 40° . Die Definition des Winkels φ stellt sich etwas komplizierter dar. Dazu bestimmt man die Schnittgerade der durch den einfallenden Strahl und die Oberflächennormale aufgespannten Ebene mit der Oberfläche selbst. φ ist dann der Winkel zwischen dem längeren Vektor des reziproken Gitters $\underline{a}_1^*$ und dieser Schnittgeraden. Der Winkel φ ist daher für senkrechten Einfall nicht eindeutig definiert und wird willkürlich zu 0° angegeben. φ kann Werte zwischen 0° und 360° annehmen. Teils aus experimentellen Gründen, teils aufgrund der Struktur der verwendeten Programme zur Berechnung der theoretischen I-V-Kurven kamen nur Werte von 0° , 90° , und 180°

zur Anwendung. Somit blieben gewisse Symmetrieelemente der jeweiligen Einheitszellen erhalten und der Winkel φ konnte auch bei schrägem Einfall mit recht guter Genauigkeit ($\pm 0.3^\circ$) über I-V-Kurven von symmetrieäquivalenten Strahlen eingestellt werden. Der Winkel θ kann dagegen nur bei senkrechtem Einfall auf diese elegante Weise festgelegt werden. Bei schrägem Einfall ließ sich nur eine indirekte Methode anwenden. Nach Einstellung des senkrechten Einfalls wurde die Position eines bestimmten Reflexes (h,k) (etwa des (1,0)- oder (0,1)-Strahles) auf dem Video-Schirm festgehalten und die Primärelektronenenergie notiert. Anschließend wurde die Kristallposition so verändert, daß der (0,0)-Strahl genau dort den Schirm traf, wo vorher der ausgewählte Reflex lag. Der Winkel θ ergibt sich dann aus der Gleichung

$$2 \cdot \theta = \arccos(1 - h^2 \lambda^2 a_1^{-2} - k^2 \lambda^2 a_2^{-2})^{\frac{1}{2}}, \quad (3.17)$$

die leicht aus der geometrischen Theorie der Beugung /14/ abgeleitet werden kann. a_1 und a_2 sind die Längen der Gittervektoren im realen Gitter. Aus Röntgenbeugungsdaten /47/ berechnen sich Werte von $a_1 = 2.4917 \text{ \AA}$ bzw. $a_2 = 3.5238 \text{ \AA}$ für die Ni(110)-Oberfläche. Die Wellenlänge λ der Elektronen kann gemäß der deBroglie - Beziehung aus ihrer Energie V berechnet werden :

$$\lambda = [h^2 (2\text{meV})^{-1}]^{\frac{1}{2}} \approx \sqrt{\frac{150.4}{V [\text{eV}]}} [\text{\AA}] \quad (3.18)$$

Die Genauigkeit dieser Methode der Bestimmung von θ kann zu etwa $\pm 2^\circ$ abgeschätzt werden.

Im einzelnen wurden für vier verschiedene Bedeckungsgrade I-V - Kurven aufgenommen :

- $\theta = 0$, d.h. für das Grundgitter (Tab. 3.1)
- $\theta = 0.5$, d.h. für die $c(2 \times 4)$ - Struktur (Tab. 3.2)
- $\theta = 1.0$, d.h. für die (2×1) - Struktur (Tab. 3.3)
- $\theta = 1.5$, d.h. für die (1×2) - Struktur (Tab. 3.4)

Neben dem Einfallswinkel und den Reflexindices ist jeweils noch der Energiebereich in den Tabellen angegeben, in dem die Messung erfolgte. Wo es sinnvoll erschien, wurde über symmetrieäquivalente Reflexe gemittelt.

Leider liegen bisher nur für das Grundgitter und die (2×1) -Struktur endgültige Ergebnisse der Strukturanalyse vor, die in Abschnitt 4.2.1. dargestellt werden.

Während derartige quantitative Vergleiche umfangreiche Rechnungen erfordern und sich nur auf Großcomputern verwirklichen lassen, können qualitative Schlußfolgerungen oft schon durch visuelle Inspektion von I-V-Kurven gezogen werden. Dies soll der folgende Abschnitt zeigen.

Ni(110)		$\theta = 0$		
θ	φ	Reflex	Energiebereich	
[°]	[°]		[eV]	
0	0	10	45 - 345	
		01	60 - 360	
		11	80 - 380	
		20	220 - 420	
		02	110 - 360	
		21	245 - 445	
		12	160 - 360	
		22	330 - 480	
		03	280 - 480	
		13	330 - 480	
14	90	00	50 - 400	
		10	95 - 395	
		01	120 - 400	
		0 $\bar{1}$	310 - 400	
		11	60 - 400	
		21	260 - 400	
		12	95 - 395	
		22	250 - 400	
		13	160 - 400	
		23	250 - 400	
		14	260 - 400	
		24	310 - 400	

Tab. 3.1

I-V - Kurven Grundgitter

Ni(110)		$\Theta = 0.5$		Energiebereich
Θ	φ	Reflex		
[°]	[°]			[eV]
0	0	0	1/2	40 - 120
		1/2	1/4	40 - 120
		1/2	3/4	40 - 140
		1	1/2	65 - 155
		1/2	5/4	60 - 150
		0	3/2	65 - 145
		1/2	7/4	100 - 165
5	90	0	$\overline{1/2}$	40 - 120
		1/2	1/4	40 - 140
		1/2	$\overline{1/4}$	40 - 140
		1/2	3/4	40 - 140
		1/2	$\overline{3/4}$	40 - 120
		1	1/2	55 - 135
		1	$\overline{1/2}$	70 - 150
14	90	1/2	5/4	40 - 120
		0	1/2	40 - 120
		1/2	1/4	40 - 120
		1/2	3/4	40 - 130
		1	1/2	60 - 150
		1/2	5/4	40 - 130
		1/2	7/4	45 - 135

Tab. 3.2 I-V - Kurven c(2x4)H

Ni(110)		$\theta = 1$		Reflex	Energiebereich [eV]
θ [°]	φ [°]				
0	0	1/2	1		40 - 240
		3/2	1		145 - 295
		1/2	2		125 - 275
5	90	1/2	0		40 - 130
		1/2	1		40 - 190
		1/2	$\overline{1}$		65 - 185
		3/2	1		130 - 210
		1/2	2		125 - 205
14	90	1/2	0		40 - 240
		1/2	1		50 - 140
		3/2	1		125 - 245
		1/2	2		65 - 185
		1/2	3		140 - 240
20	90	1/2	1		40 - 190
		1/2	2		50 - 200
		1/2	3		100 - 200
		3/2	3		150 - 230
20	0	1/2	1		40 - 200
		3/2	1		55 - 175
		3/2	2		115 - 195

Tab. 3.3 I-V - Kurven (2x1)H

Ni(110)		$\Theta = 1.5$	
Θ	φ	Reflex	Energiebereich
[°]	[°]		[eV]
0	0	0 1/2	40 - 240
		1 1/2	55 - 255
		0 3/2	60 - 260
		1 3/2	110 - 310
		0 5/2	210 - 410
		1 0	60 - 260
		0 1	40 - 240
		1 1	110 - 310
		2 0	210 - 410
		2 1	230 - 430
		1 2	210 - 410
14	90	0 1/2	50 - 300
		0 <u>1/2</u>	50 - 300
		1 1/2	65 - 315
		1 3/2	65 - 315
		1 5/2	120 - 300
		1 7/2	220 - 320
		0 0	50 - 300
		1 0	85 - 335
		1 1	65 - 315
		1 2	85 - 335

Tab. 3.4 I-V - Kurven (1x2)H

3.3.3.2. Vergleiche

Abb. 3.45 zeigt die I-V-Kurven des (0,1)- Strahles für verschiedene Wasserstoffbedeckungen nach der Adsorption bei 120 K. Im Bereich der $c(2 \times 4)$ - und (2×1) - Struktur ergeben sich nur relativ geringe Veränderungen gegenüber der unbedeckten Fläche. Ein völlig geändertes Erscheinungsbild besitzt dagegen die Kurve für die (1×2) - Struktur. Das höchste Maximum befindet sich nun bei 95 eV, während das Hauptmaximum des Grundgitters stark abgeschwächt ist.

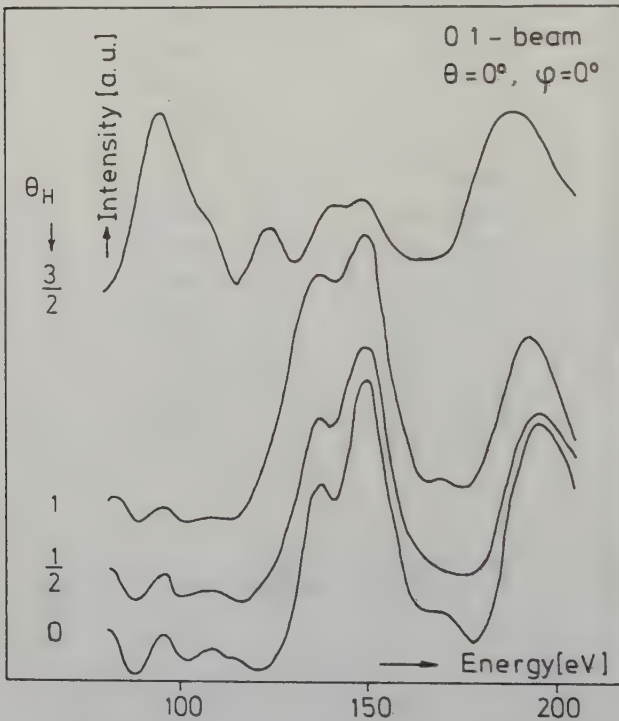


Abb. 3.45 : I - V - Kurven des (0,1)-Strahles bei verschiedenen Wasserstoffbedeckungen

Dieses Verhalten und die hohe Intensität der Zusatzreflexe in der (1x2)- Struktur lassen auf eine Rekonstruktion des Metallgitters schließen. Darunter versteht man eine laterale Verschiebung der Substrat- atome in der obersten Schicht aus ihrer "normalen" Position.

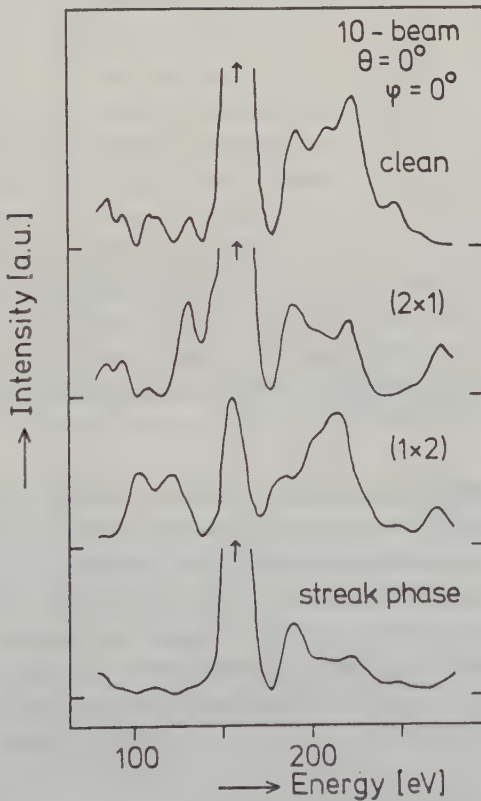


Abb. 3.46 : I-V - Kurven des (1,0)-Strahles in den verschiedenen Strukturen

Ein ganz ähnliches Bild ergibt sich für den $(1,0)$ -Reflex (Abb. 3.46). Allerdings treten hier etwas größere Veränderungen zwischen unbedeckter Fläche und (2×1) -Struktur auf. Dieser Effekt kann durch eine unterschiedliche Relaxation der beiden obersten Metallagen für die unbedeckte Fläche bzw. für die (2×1) -Struktur erklärt werden. Unter Relaxation ist in diesem Zusammenhang eine Abweichung im Abstand zwischen den Metallschichten vom Volumenwert zu verstehen.

Die unterste Kurve in Abb. 3.46 zeigt die Intensität des $(1,0)$ - Strahles in der Streifenstruktur in Abhängigkeit von der Primärelektronenenergie. Hier ist das Hauptmaximum der reinen Fläche (ca. 160 eV) wesentlich weniger abgeschwächt als im Falle der (1×2) - Struktur. Das typische Doppelmaximum (ca. 105 bzw. 120 eV) des Reflexes in der (1×2) - Struktur fehlt in der Kurve für die Streifenstruktur. Dies trifft in ähnlicher Weise für den $(0,1)$ - Strahl zu (Abb. 3.47). Die Lage der Maxima sowie die Kurvenform stimmt auch hier eher mit der unbedeckten Fläche als mit der (1×2) - Struktur überein.

Als abschließende Bemerkung zu den vergleichenden Messungen an ganzzahligen Reflexen sei noch erwähnt, daß die "Herstellungsmethode" der Streifenstruktur kaum Einfluß hat. Die Kurven für eine Fläche, die durch langsames Abkühlen in Wasserstoff erzeugt wurde, sind nahezu identisch mit den Kurven, die sich ergaben, wenn die Probe bei 120 K gesättigt, auf Raumtemperatur geheizt und wieder abgekühlt wurde.

Einen Vergleich des I-V- Verhaltens in der $(0, \frac{1}{2})$ -Position des reziproken Gitters zwischen (1×2) - und Streifenstruktur zeigt Abb. 3.48. Bei schrägem

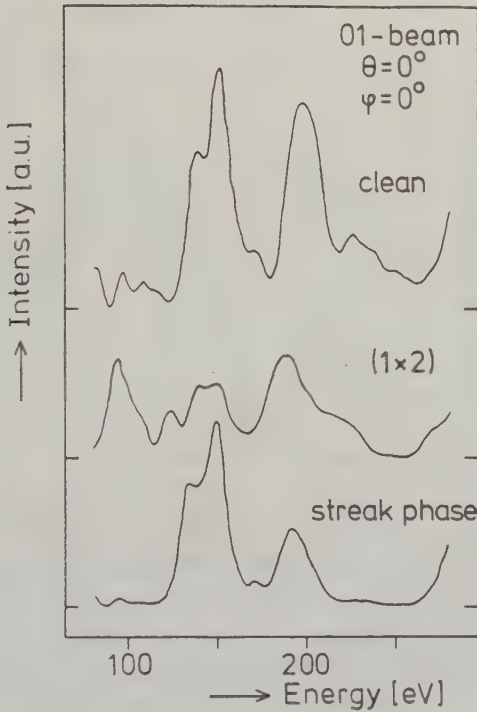


Abb. 3.47 : Vergleich der I-V - Kurve des (0,1) - Reflexes in der Streifenstruktur mit denen der unbedeckten Fläche und der (1x2)-Struktur

Einfall des Primärelektronenstrahles wurde die Energie in Schritten von 5 eV erhöht und jeweils ein Profil (in Richtung von $\underline{a}_1^*$, d.h. quer zu den Streifen) aufgenommen. In der Abbildung sind die Profilhöhen für (1x2)-Struktur (gefüllte Kreise) und für die Streifenstruktur (offene Kreise) als Funktion der Energie aufgetragen. Im Gegensatz zu den Messungen an den ganzzahligen Reflexen ergibt sich hier ein ähnlicher Kurvenverlauf, wenn auch stellenweise recht drastische Unterschiede in der Intensität der Maxima bestehen.

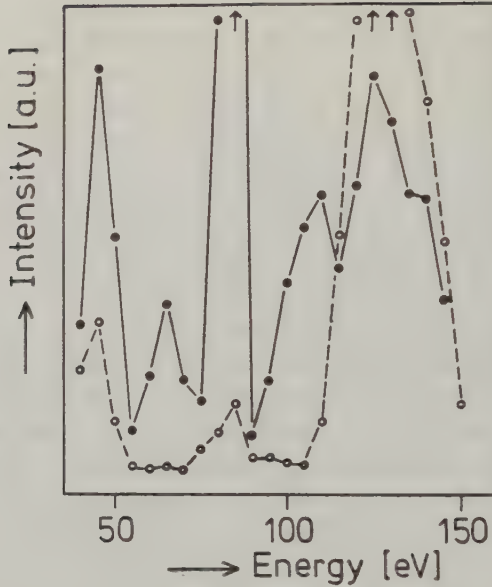


Abb. 3.48 : Profilhöhe in der $(0,1/2)$ -Position bei schrägem Einfall des Primärstrahles

- (1×2) -Struktur
- Streifenstruktur

Auch in der anderen Richtung des reziproken Gitters ($\underline{a}_2^*$) wurden energieabhängige Profilmessungen an der Streifenstruktur vorgenommen. Um ein Bild von der gesamten Intensitätsverteilung innerhalb der Streifen zu bekommen, wurde ein relativ langes Profil über $(1,0)$ - und $(1,\bar{1})$ - Reflex gelegt. Wiederum erfolgte die Messung der Profile in Schritten von 5 eV. Die resultierenden Kurven sind in Abb. 3.49 dargestellt. Da bei Energieerhöhung sämtliche Reflexe auf den $(0,0)$ - Strahl zulaufen, mußte das Profil jeweils nachgefahren werden. Dabei wurde die Position des $(1,0)$ - Reflexes in etwa konstant ge-

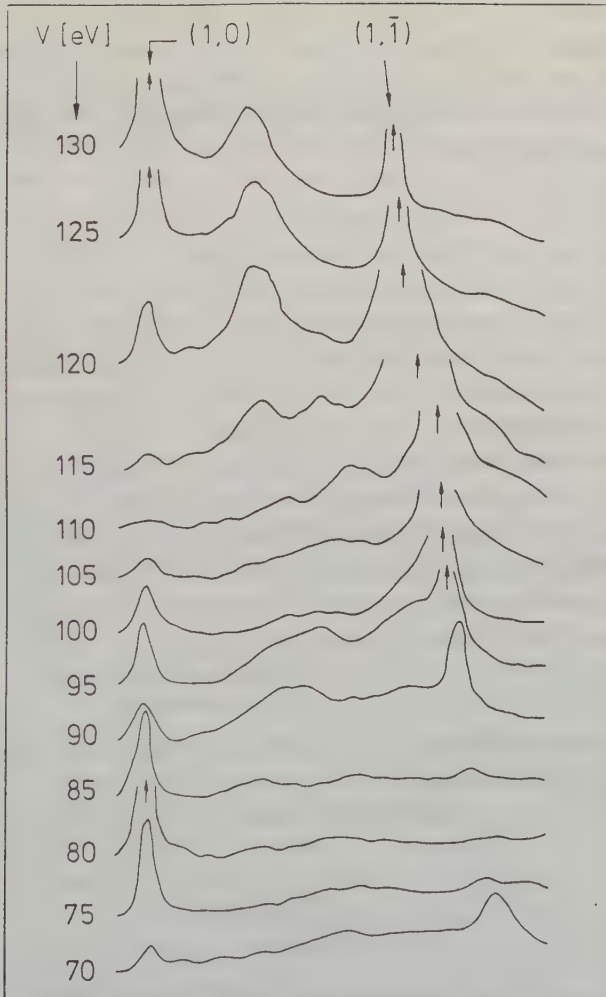


Abb. 3.49 : Intensitätsverteilung innerhalb der Streifen bei variierender Energie der senkrecht einfallenden Primärelektronen

halten, so daß sich nur die Position des $(1, \bar{1})$ -Strahles in Abb. 3.49 ändert. Der Abzug des mit der Energie stark anwachsenden Untergrundes erfolgte aus experimentellen Gründen für jedes Profil individuell -im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Messungen (Abb.3.42 und 3.44).

Anzahl und Intensität der Maxima zwischen den ganzzahligen Reflexen variieren stark mit der Energie. Bei 120 eV zum Beispiel liegt ein Maximum mit relativ großer Intensität etwa in der Mitte zwischen $(1,0)$ - und $(1, \bar{1})$ - Strahl. Hier entspricht das Beugungsbild einer (1×2) -Struktur mit verbreiterten Zusatzreflexen. Bei 85 eV dagegen befinden sich -in dieser Intensitätsskala zwar schlecht zu sehen, aber bei entsprechender Verstärkung deutlich zu beobachten- zwei breite Maxima zwischen den Grundgitterreflexen, was einer (1×3) - Struktur entspräche. Die verschiedenen Maxima liegen aber keineswegs immer an denselben Stellen im reziproken Gitter. Sie verschieben sich über die gesamte Profillänge.

Ein Strukturmodell für die Streifenstruktur, das den verschiedenen experimentellen Befunden Rechnung trägt, wird in Abschnitt 4.2.2.3. vorgeschlagen.

4. DISKUSSION

4.1. Vergleich mit früheren Arbeiten

4.1.1. Übersicht

Die Adsorption von Wasserstoff auf Ni (110) wurde mit zahlreichen oberflächenempfindlichen Methoden untersucht und stellt damit eines der am besten charakterisierten Chemisorptionssysteme dar. Schon 1962 beobachteten Germer und MacRae /48/ hier zum ersten Mal wasserstoffinduzierte Zusatzreflexe bei der Beugung langsamer Elektronen. Doch die Vielzahl der Arbeiten, die gerade in den letzten Jahren erschienen sind, zeigt die noch immer bestehende Aktualität des Themas einerseits und läßt andererseits vermuten, daß viele Aspekte des (komplizierten) Systems noch immer nicht geklärt sind. Tab. 4.1 gibt eine Übersicht der wichtigsten experimentellen Arbeiten über die Wasserstoffadsorption auf Ni (110), die innerhalb der letzten zehn Jahre durchgeführt wurden, teilweise parallel zur vorliegenden Arbeit. Da die Eigenschaften des Adsorptionssystems wesentlich von der Proben temperatur abhängen, wurde neben den hauptsächlich angewandten Untersuchungsmethoden auch die in der jeweiligen Studie erreichbare tiefste Substrattemperatur (T_{Min}) angegeben.

Neben den experimentellen Arbeiten existiert auch eine Anzahl von theoretischen Beiträgen über verschiedene Aspekte des Adsorptionssystems. Zu nennen sind hier die Clusterrechnungen von Muscat /62,63/, der verschiedene mögliche Adsorptionsplätze des Wasserstoffatoms auf der unrekonstruierten Fläche hinsichtlich ihrer Stabilität vergleicht. Der Autor kommt zu dem Schluß, die günstigste Position sei der ungefähr dreifach koordinierte Adsorptionsplatz. Dies steht in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen der

Autoren	Erscheinungs- jahr	Literatur	Methoden	T _{MIN} [K]
Taylor Estrup	1974	/49/	$\Delta\varphi$ TDS LEED	130
Christmann Schober Ertl Neumann	1974	/21/	$\Delta\varphi$ TDS	300
Demuth	1977	/50/	LEED	300
Engel Rieder	1979 - 1981	/37,51,52/	He-Beugung	100
DiNardo Plummer	1982	/53/	EELS	140
Winkler Rendulic	1982	/25/	TDS	140
Nishijima Masuda Kobayashi Onchi	1982 - 1983	/54/ /55/	EELS	300 100
Behm Christmann Ertl Penka	1982 - 1984	/45,56,57/	$\Delta\varphi$ TDS LEED	120
Rieder	1983	/60/	He-Beugung	100
Steensgaard Feidenhans'l	1983	/39/	NRA	170
Robota Vielhaber Lin Segner Ertl	1983 - 1984	/30,58/	H ₂ ,D ₂ - Streuung TDS	140
Ollé Baró	1984	/59/	EELS	100
Jackman Davies Norton Unertl Griffith	1984	/23/ /33/	$\Delta\varphi$ NRA LEED	175
Sailer Varelas	1984	/61/	NRA RBS	300

EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy
 NRA : Nuclear Reaction Aalysis
 RBS : Rutherford BackScattering

Tabelle 4.1 : Wichtige Arbeiten am System Ni(110)/H

He- Beugung /37/ und LEED- Strukturanalyse (Abschnitt 4.2)

Es gab in der Vergangenheit drei (gescheiterte) Versuche einer I-V- Analyse der rekonstruierten (1x2)- Struktur. Demuth /50/ verwendete experimentelle I-V- Kurven, die bei Raumtemperatur gemessen wurden. Wie die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, ist die so gebildete Streifenstruktur jedoch nicht mit einer gut geordneten (1x2)- Struktur zu vergleichen. Der Autor führte dynamische Rechnungen durch und zog mehrere verschiedene Strukturmodelle in Betracht (siehe auch Abschnitt 4.2.2.2):

- a) Die unrekonstruierte Fläche mit einer (1x2)H-Überstruktur
- b) Das Modell der fehlenden Reihen ("missing-row model")
- c) Das Modell der gepaarten Reihen ("pairing-row model")

Keines der Modelle erbrachte eine zufriedenstellende Übereinstimmung von Theorie und Experiment. Lediglich das erstmals von Tucker /64/ vorgeschlagene Modell c) ergab leidliche Ähnlichkeit der berechneten zu den experimentellen I-V-Kurven. Im Rahmen dieser Studie konnten die Wasserstoffatome aus programmtechnischen Gründen in die Rechnungen zum Modell c) nicht mit einbezogen werden

Ein weiterer Versuch wurde von Onuferko und Woodruff /65/ unternommen. Die Experimente wurden bei 150 K durchgeführt, so daß hier tatsächlich die (1x2)- Struktur vorlag. Die Analyse der Daten erfolgte nach dem sogenannten CMTA (Constant Moment Transfer Averaging)- Verfahren /66/.

Hier wird über viele I-V-Spektren gemittelt und

dann eine kinematische Strukturaufklärung versucht. Im vorliegenden Fall versagte die Methode jedoch, da sich die Mehrfachstreueffekte nicht wie erwünscht herausmitteln /65/.

Die Autoren führten daraufhin dynamische Rechnungen durch /67/, aufgrund derer sie das "missing-row"-Modell favorisieren. Dies steht jedoch in Widerspruch zu He-Beugungs- /37/ und RBS-Messungen /33/, die im nächsten Abschnitt näher beschrieben werden.

Schließlich sollte in diesem Zusammenhang noch die theoretische Arbeit von Sayers /68/ erwähnt werden, die jedoch im nächsten Abschnitt mit den experimentellen Ergebnissen der Elektronenenergieverlustspektroskopie (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) diskutiert werden soll.

4.1.2. Wichtige experimentelle Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit standen nur die Untersuchungsmethoden LEED, $\Delta\varphi$ und TDS zur Verfügung. Hier sollen nun die Ergebnisse einiger Studien dargestellt werden, in denen andere oberflächenempfindliche Methoden Anwendung fanden. Es sind dies neben EELS vor allem die Streuung von He^+ -Ionen im Energiebereich einiger 100 keV und die Molekularstrahltechnik. Die Gleichgewichtsmessungen von Christmann et al. /21/ werden in Abschnitt 4.5 besprochen.

4.1.2.1. Molekularstrahl- Untersuchungen

In einer Serie von eleganten Experimenten wandten Rieder und Engel /37,51,52/ die Methode der He-Beugung auf das System $\text{Ni}(110)/\text{H}$ an. Diese weist gegenüber der Beugung langsamer Elektronen den Vorteil größerer Oberflächenempfindlichkeit auf.

Selbstverständlich müssen hier keine Mehrfachstreuungseffekte berücksichtigt werden, so daß die Auswertung der Daten einfacher ist. Da die Streuung der He-Atome bereits an Orten niedriger Elektronendichte erfolgt /71/, ist die Methode besonders gut zur Untersuchung von H-Adsorptionsschichten geeignet. Die untersuchten Flächen müssen allerdings genügende Korrugation aufweisen.

Die wesentliche Leistung von Rieder und Engel besteht in der Aufklärung der (2×1) -Struktur, die aus Zick-Zack-Ketten von adsorbierten Atomen aufgebaut ist (siehe Abb. 4.1). Der Bedeckungsgrad von 1 in dieser Struktur steht in Übereinstimmung mit NRA-Daten /23/. Die Wasserstoffatome liegen auf nahezu

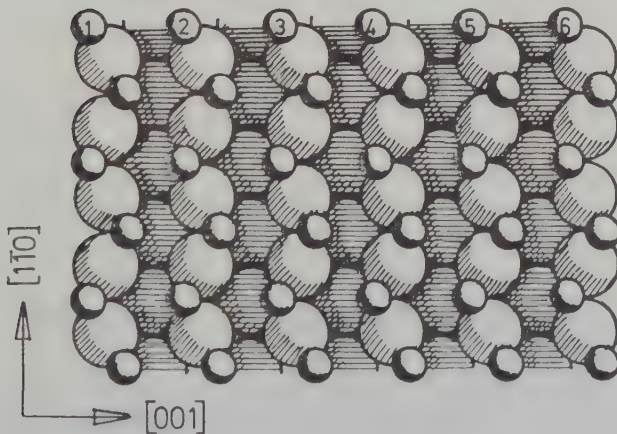


Abb. 4.1 : Strukturmodell der (2×1) -Struktur nach Engel und Rieder

dreifach koordinierten Plätzen, da neben zwei Ni-Atomen der ersten Schicht auch ein Atom der zweiten Schicht an der Bindung beteiligt ist. Als laterale Verschiebung aus dem kurzen Brückenplatz werden $(0.88 \pm 0.1)\text{\AA}$ angegeben. Der vertikale Abstand von der ersten Ni-Schicht wird nicht spezifiziert und über den Abstand zwischen den Ni-Schichten können selbstverständlich mit Hilfe der He-Beugung keine Informationen gewonnen werden. Daher ist die Methode nicht geeignet die genaue Bindungsgeometrie der H-Atome zu bestimmen. Somit bleibt zunächst die Frage offen, ob die Wasserstoffatome in genau dreifach koordinierten Plätzen sitzen oder verschoben sind. Letzterer Platz soll im folgenden asymmetrischer Brückenplatz genannt werden.

Die Ergebnisse für die (1×2) - Struktur lassen sich nicht so eindeutig interpretieren. Engel und Rieder kommen jedoch zu dem Schluß, daß das Modell der gepaarten Reihen am besten den experimentellen Befunden entspricht.

Die Autoren führten auch Messungen an der Streifenstruktur durch, in denen H_2 -Moleküle an der Fläche gestreut wurden. Im Vergleich zur (1×2) - Phase fällt die Intensität des spekulär reflektierten Strahles auf ungefähr den 20. Teil ab. Das Beugungsmuster läßt auf starke Unordnung in $[01]$ - Richtung schließen und zeigt große Ähnlichkeit mit unseren LEED-Ergebnissen.

Rieder /60/ untersuchte das Adsorptionssystem sehr sorgfältig bei Bedeckungen im Submonolagenbereich. Die Ergebnisse der He-Beugung stehen auch hier größtenteils in Einklang mit unseren LEED- Daten. Hier sollen nur die Unterschiede diskutiert werden:

- Bei $\theta = 1/3$ wird eine $c(2 \times 6)$ - Struktur beobachtet, während LEED eine teilweise ungeordnete (2×3) - Struktur zeigt.

- Zwei weitere $c(2 \times 6)$ -Strukturen treten bei Bedeckungsgraden von $2/3$ und $5/6$ auf. Das einzige LEED-Beugungsmuster, das einer $c(2 \times 6)$ -Struktur entspricht, wird bei einer Bedeckung von $2/3$ durchlaufen.
- Sowohl in den experimentellen als auch in den berechneten Kurven treten $(1/2, 1/2)$ -Strahlen auf, die mit LEED nie beobachtet wurden.

Vor allem letzterer Punkt weist auf einen Fehler in der Analyse der Daten hin. Die Symmetrieelemente der angegebenen Strukturmodelle (u.a. aufeinander senkrecht stehende Gleitspiegelaachsen) verbieten nämlich das Auftreten dieser Strahlen. Insgesamt ist unser Bild der Phasenübergänge im Submonolagenbereich wesentlich geschlossener als das Rieder'sche (siehe Abschnitt 4.4)

Weitere Molekularstrahluntersuchungen zur Streuung von H_2 und D_2 an $Ni(110)$ wurden in unserem Arbeitskreis durchgeführt /30,58/. Obgleich hier ganz andere Fragestellungen im Vordergrund standen, sind zwei Ergebnisse in diesem Zusammenhang von Wichtigkeit. Es ergab sich keine Abhängigkeit des Anfangshaftkoeffizienten von der Temperatur und die Aktivierungsenergie der Desorption wurde für $\theta < 0.01$ zu 71 ± 8 kJ/mol bestimmt /30/.

4.1.2.2. Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)

Drei verschiedene Gruppen führten bisher EELS-Messungen am System $Ni(110)/H$ durch /53,55,59/. Die experimentellen Befunde stehen sowohl hinsichtlich der Lage als auch der Intensität der Verluste in guter Übereinstimmung. Die Interpretation der Daten und die Zuordnung der Verluste zu verschiedenen Adsorptionsplätzen unterscheidet sich jedoch stark. Abb. 4.2 zeigt einige der diskutierten Adsorptionsplätze. Bei tiefer Temperatur ($T < 150$ K)

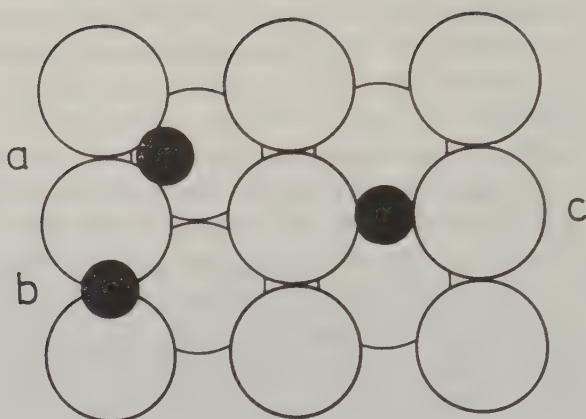


Abb. 4.2 : Plausible Bindungsgeometrien der Wasserstoffatome auf der unrekonstruierten Fläche
 a : Dreifach koordinierte Position bzw. asymmetrischer Brückenplatz
 b : Kurzer Brückenplatz
 c : Langer Brückenplatz

und Bedeckungen kleiner eins werden zwei Verluste bei ca. 77 meV (hohe Intensität) und bei ca. 131 meV (niedrige Intensität) beobachtet. Für die gesättigte Fläche ergeben sich ebenfalls zwei Verluste bei 75 meV und 117 meV mit ganz ähnlicher Intensitätsverteilung. DiNardo und Plummer /53/ berichten von einem weiteren Verlust bei ca. 140 meV in nicht-spekularer Richtung für die bei Sättigung vorliegende (1x2)- Struktur. Nishijima et al. /55/ führten außerdem Messungen bei 300 K durch, in denen sie bei verschiedenem Wasserstoffdruck im Adsorptions- Desorptions- Gleichgewicht arbeiteten. Sie fanden drei Verluste bei 85, 115, und 135 meV. Mit wachsendem H_2 - Druck fällt die Intensität des 85 meV- Peaks, während die des 115 meV- Verlustes anwächst.

Sowohl DiNardo und Plummer als auch Nishijima et al. machen zwei verschiedene Schwingungen des dreifach koordinierten Adsorptionsplatzes für die beiden Verluste im Bereich der (2×1) - Struktur verantwortlich. Die Zuordnung der beiden Banden zu einem Adsorptionsplatz scheint aus verschiedenen Gründen sinnvoll.

Sie steht in Übereinstimmung mit unseren LEED- und mit den He- Beugungs- Resultaten von Rieder und Engel /37,60/.

Weiterhin wurden auch im Falle der Wasserstoffadsorption in den dreifach koordinierten Plätzen der Ni(111)- Fläche zwei verschiedene Verluste bei 88 und 139 meV gefunden /69/.

Sayers /68/ berechnete für den dreifachkoordinierten Platz(siehe Abschnitt 4.2) auf der Ni(110)- Fläche zwei Schwingungsmoden bei 124 und 140 meV, wobei der Ni - H- Abstand von $1.84 \text{ \AA}$ /70/ und die Kraftkonstante der Ni- H- Bindung ($63,16 \text{ Nm}^{-1}$) vom System Ni(111)/H übernommen wurden.

Der Autor vergleicht diese Werte mit den drei Verlusten, die von Nishijima et al. bei Raumtemperatur beobachtet wurden. Er kommt so zu dem Schluß, daß die Verluste bei 115 und 135 meV dem dreifach koordinierten Platz zuzuschreiben sind, während der Verlust bei 85 meV einem anderen Platz (lange Brücke zwischen den Reihen der Ni- Atome) zugeordnet wird. Es ist nun aber genau die Bande bei niedriger Energie (77 meV), die bei tiefer Temperatur (Vorliegen der (2×1) - Struktur) die größte Intensität hat. Jede vernünftige Interpretation muß diese Bande den H- Atomen in den Zick- Zack- Ketten zuschreiben. Wesentlich ist jedoch das Ergebnis, daß zwei Verluste auftreten sollten.

Für die Verschiebung zu niedrigeren Energien kommen mehrere Erklärungsmöglichkeiten in Betracht. Neben einer kleineren Bindungslänge der Ni- H- Bindung

scheint vor allem auch eine Verschiebung in den asymmetrischen Brückenplatz wahrscheinlich, da die beiden Banden stark unterschiedliche Intensität besitzen /59/. Weiterhin ist das von Sayers verwendete Modell nur näherungsweise gültig, da nur die nächst- benachbarten Ni- Atome berücksichtigt werden.

Im Gegensatz zu den beiden anderen Gruppen ordnen Ollé und Baró /59/ die Bande bei 77 meV dem asymmetrischen Brückenplatz und den Verlust bei 135 meV der symmetrischen Brücke zu.

Die Annahme zweier verschiedener Adsorptionsplätze wird durch die experimentelle Beobachtung begründet, daß die nach Sättigung der Fläche bei 100 K vorliegenden Banden bei 75 meV bzw. 117 meV sich unterschiedlich beim Heizen auf 300 K verhalten. Die Intensität des Peaks bei 75 meV nimmt stark ab, während der Verlust bei 117 meV nahezu unbeeinflusst bleibt. Hier muß jedoch an die Messungen von Nishijima et al. bei Raumtemperatur erinnert werden. Mit wachsendem H_2 - Druck steigt die Intensität des 115 meV- Verlustes an. Dies zeigt, daß in der Streifenstruktur Plätze besetzt werden, die eine Bande bei 115 meV erzeugen. So kommt die konstante Intensität des 115 meV- Verlustes beim Heizen offensichtlich durch eine Überlagerung der Banden zweier verschiedener Adsorptionsplätze in diesem Energiebereich zustande. Der Anteil der zu einem Adsorptionsplatz der (1x2)- Struktur gehört, fällt bei Temperaturerhöhung ab, während der zur Streifenphase gehörige Anteil ansteigt. Somit fällt das einzige Argument der Autoren gegen die Zuordnung der beiden Banden bei 77 und 131 meV zu ein und demselben Adsorptionsplatz weg, und die EELS-

Daten der verschiedenen Gruppen lassen sich wie folgt zusammenfassend interpretieren:

Die Wasserstoffadsorption auf Ni(110) führt bei tiefen Temperaturen (≈ 100 K) bis zu einer Bedeckung von eins zur Besetzung eines Adsorptionsplatzes, dem beide beobachteten Verluste zuzuordnen sind. Eine eindeutige Entscheidung, ob dies der asymmetrische Brückenplatz oder der dreifach koordinierte Platz ist, läßt die Methode nicht zu. Das Auftreten eines weiteren Verlustes einerseits und die geringe Änderung der Bande bei 75 meV im Vergleich zur (2x1)- Struktur andererseits, lassen vermuten, daß in der rekonstruierten (1x2)- Phase neben den auch in der (2x1)- Struktur vorliegenden Adsorptionsplätzen neue Plätze besetzt werden. Die Banden in der Streifenstruktur liegen ähnlich wie in der (1x2)- Struktur, haben jedoch eine andere Intensitätsverteilung. EELS zeigt hier wie LEED und He- Beugung starke Unordnung der Fläche an, die sich durch ein drastisches Absinken des elastischen Peaks bemerkbar macht.

4.1.2.3. Ionenstreuung

Die Rückstreuung von He^+ - Ionen mit kinetischen Energien von einigen 100 keV (Rutherford Backscat-
tering, RBS) läßt Rückschlüsse auf Rekonstruktionsprozesse zu. Griffith et al. /33/ führten Messungen bei tiefer Temperatur (175 K) durch. Sie kommen zu dem Schluß, daß in der (1x2)- Struktur alle Ni-Atome der obersten Schicht um mindestens $0.1 \text{ \AA}$ lateral aus ihrer Position auf der unrekonstruierten Fläche verschoben sind.

Sailer und Varelas /61/ führten analoge Messungen bei Raumtemperatur und konstantem D_2 -Druck von 1×10^{-6} mbar durch (D_2 - Adsorption führt zu den gleichen strukturellen Veränderungen der Ni(110)-Oberfläche wie die H_2 - Adsorption). Ein Vergleich

der experimentellen Daten mit Computersimulationen gab die beste Übereinstimmung, wenn das Modell der gepaarten Reihen in den Rechnungen verwendet wurde. Alle Ni- Atome der obersten Schicht sind im Modell von Sailer und Varelas um $0.5 \text{ \AA}$ verschoben. Es steht somit nicht in Übereinstimmung mit den Messungen von Griffith et al.. Der Bildung einer geordneten (1×2) - Struktur bei Raumtemperatur widersprechen außerdem LEED-, He- Beugungs- und EELS- Ergebnisse.

Eine elegante Methode der Bestimmung von absoluten Wasserstoffbedeckungsgraden verwendet die Kernreaktion $D(^3\text{He}, p)^4\text{He}$. Ein quantitativer Vergleich der Mengen an Reaktionsprodukt mit einem in-situ Standard ermöglicht direkt die Messung von Θ . Zwei Gruppen bestimmten mit dieser NRA- Methode (Nuclear Reaction Aalysis) die Sättigungsbedeckung von Deuterium auf Ni(110). Steensgaard und Feidenhans'1 /39/ kommen zu einem Ergebnis von 0.96 ± 0.08 , Jackman et al. /23/ dagegen zu 1.49 ± 0.05 . Beide Messungen wurden bei ca. 170 K durchgeführt. An der Richtigkeit der Angabe von 0.96 muß stark gezweifelt werden, da sich mit einer Sättigungsbedeckung von 1 völlig unsinnige Bedeckungsgrade für die anderen Strukturen ergeben. Der Bedeckungsgrad von 1.5 dagegen stimmt sowohl mit unseren, als auch mit den Ergebnissen von Rieder und Engel /37/ überein.

Für eine Fläche, die langsam von 400 K auf 170 K in D_2 abgekühlt wurde, finden Griffith et al. einen Bedeckungsgrad von 1.7. Unser Wert hierfür liegt bei 1.5 (Abschnitt 3.1.2.). Ein Grund für den Unterschied kann nicht angegeben werden.

4.2. Strukturmodelle

In diesem Abschnitt sollen plausible Vorschläge für die Bindungsgeometrie der Wasserstoff- und Nickelatome in den verschiedenen auftretenden LEED-Strukturen (Abschnitt 3.3.1.) gemacht werden. Zwei der Modelle wurden bereits durch LEED-Strukturanalysen untermauert.

4.2.1. Ergebnisse der I-V-Analyse

Sämtliche Rechnungen wurden von W. Reimer durchgeführt. Die Details hierzu werden daher an anderer Stelle dargestellt /72/. Der Vergleich der theoretisch ermittelten und der experimentellen I-V-Kurven erfolgte über eine sogenannte R-Faktor (Reliability)-Analyse /73,74/.

4.2.1.1. Adsorbatfreie Fläche

Um die Verlässlichkeit der experimentellen Daten und der verwendeten Programme auszutesten, wurden zunächst Rechnungen für die adsorbatfreie Ni(110)-Oberfläche durchgeführt. Da es keinerlei experimentelle Hinweise auf eine Rekonstruktion der unbedeckten Fläche gibt, kamen als variierbare Parameter nur die Abstände zwischen den (110)-Schichten in Frage. Optimiert wurden der Abstand zwischen der ersten und zweiten Schicht (z_1) und der Abstand zwischen der zweiten und dritten Schicht (z_2), während die tiefer liegenden Schichten auf dem Volumenwert von $1.246 \text{ \AA}^3$ festgehalten wurden. Das experimentelle Material von 10 I-V-Kurven für senkrechten Einfall des Primärelektronenstrahles (siehe Tab. 3.1) reicht aus, so daß auf Rechnungen bei schrägem Einfallswinkel verzichtet werden konnte.

Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Kurven ergab sich für $z_1 = 1.12 \pm 0.02 \text{ \AA}$ und $z_2 = 1.29 \pm 0.02 \text{ \AA}$. Der Zanazzi- Jona- R- Faktor (R_{ZJ}) lag -gemittelt über alle Strahlen- bei etwa 0.1. Allgemein werden Werte für $R_{ZJ} < 0.2$ bei verlässlichen Strukturanalysen erreicht. $R_{ZJ} = 0.1$ bedeutet also hervorragende Übereinstimmung von Theorie und Experiment.

Verglichen mit dem Volumenabstand von $1.246 \text{ \AA}$ ist z_1 also um ca. 9% kontrahiert und z_2 um ca. 4% expandiert. Eine kürzlich erschienene Arbeit /75/, in der ein größerer Datensatz (35 I-V- Kurven) und eine andere Vergleichsmöglichkeit von experimentellen und berechneten Kurven Anwendung finden, kommt zu ganz ähnlichen Werten von 8.4 % bzw. 3.1 %.

Die Ergebnisse sind auch in leidlich guter Übereinstimmung mit einer HEIS-Studie (High Energy Ion Scattering), in der $4.8 \pm 1.7 \%$ Kontraktion und $2.4 \pm 1.2 \%$ Expansion angegeben werden /76/.

Das Verhalten von z_1 und z_2 - Kontraktion des ersten, Expansion des zweiten Schichtabstandes- ist typisch für fcc(110)- Flächen. Im Falle der Al(110) - Fläche konnte auch noch z_3 bestimmt werden. Es ergab sich hier wiederum eine Kontraktion, und zwar von etwa 1 % /77/. Das oszillatorische Verhalten des Schichtabstandes ist natürlich für die Theorie der metallischen Bindung von Interesse /78/. Die Strukturanalyse der (2x1)- Struktur zeigt nun den Einfluß von chemisorbiertem Wasserstoff auf diese Mehrschichtrelaxation.

4.2.1.2. (2x1)- Struktur

Unsere I-V- Analyse der (2x1)- Struktur baute auf den Ergebnissen der He- Beugung von Rieder und Engel /37/ auf. Die Hauptaufgabe bestand in der genauen Bestimmung der Wasserstoffposition und der Ni- Schichtabstände. Abbildung 4.1 zeigt das Modell der Zick-Zack-Reihen von Rieder und Engel, dessen Richtigkeit angenommen wurde, ohne es weiter zu überprüfen, da es in Einklang mit sämtlichen bekannten experimentellen Fakten steht. Die recht guten Ergebnisse der Strukturanalyse (R - Faktor ≈ 0.2) rechtfertigen dieses Vorgehen. In den Rechnungen wurden vier Parameter variiert (Abb. 4.3):

- Der Abstand der ersten und der zweiten Nickelschicht (z_1)
- Der Abstand der zweiten und dritten Nickelschicht (z_2)
- Der (vertikale) Abstand der Wasserstoffatome von der ersten Nickelschicht (z) in $[110]$ Richtung.
- Der (horizontale) Abstand der Wasserstoffatome von den dicht-gepackten Reihen (y) in $[001]$ - Richtung (= laterale Verschiebung aus dem kurzen Brückenplatz)

Zunächst wurden Rechnungen für senkrechten Einfall des Primärelektronenstrahles durchgeführt und z_1 sowie z_2 bei festgehaltener Position der H - Atome optimiert. Diese Optimierung erfolgte wiederum mit Hilfe einer R -Faktor - Analyse. Als experimentelles Material hierfür standen die I-V - Kurven von drei ganzzahligen Reflexen zur Verfügung. Ganzzahlige Reflexe reagieren zwar empfindlich auf Änderungen des Ni-Abstandes, Änderungen in der genauen Wasserstoffposition aber lassen die Kurven praktisch unbeeinflusst. Für z_1 ergab sich so ein Wert von $1.17 \pm 0.03 \text{ \AA}$,

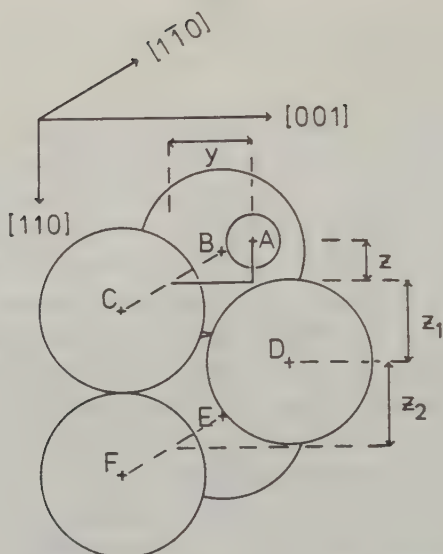


Abb. 4.3 : Parameter der (2x1)- Strukturanalyse
 y, z, z_1 und z_2
 Kugel A : H - Atome
 Kugeln B+C : Ni-Atome aus den dicht gepackten Reihen der 1. Schicht
 Kugel D : Ni-Atom der 2. Schicht
 Kugeln E+F : Ni-Atome der 3. Schicht

für z_2 ein Wert von $1.27 \pm 0.03 \text{ \AA}$.

Bei festgehaltenem z_1 und z_2 wurden dann y und z variiert, und damit die genaue Position der Wasserstoffatome bestimmt. Hierfür eignet sich natürlich nur ein Vergleich der berechneten und experimentellen I-V- Kurven der Zusatzstrahlen. Um mehr Vergleichsmaterial zur Verfügung zu haben (siehe Tabelle 3.3), wurden dabei auch Rechnungen für schrägen Einfallswinkel ($\theta = 5^\circ, \varphi = 90^\circ$) durchgeführt. Somit konnten 8 I-V- Spektren von Zusatzreflexen zum Vergleich herangezogen werden. Der optimale Wert von y lag bei $1.00 \text{ \AA}$, der von z bei

0.30 und R_{ZJ} (über alle Strahlen gemittelt) bei etwa 0.2. Dieser Wert zeigt gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment an und ist für eine Strukturanalyse einer Wasserstoff- Adsorptions- schicht ganz hervorragend zu nennen.

vergleicht man die Schichtabstände z_1 und z_2 mit denen der adsorbatfreien Fläche, so hat die Kontraktion von z_1 um 3 % von 9 % auf 6 % abgenommen. Auch die Expansion von z_2 ist etwas abgesunken und zwar von 4 % auf 2 %. Die Adsorption von Wasserstoff führt also mit anderen Worten zu einer Lockerung der Bindung zwischen erster und zweiter Ni- Schicht. Dies ist natürlich in Bezug auf die Bildung der rekonstruierten (1x2)- Struktur von Interesse (siehe Abschnitt 4.4)

Die Ni- H- Bindungslänge zu den beiden nächsten Nachbarn in der ersten Schicht beträgt $1.63 \text{ \AA}$ und zum dritten Bindungspartner in der zweiten Schicht $1.65 \text{ \AA}$. Somit resultiert ein Wasserstoffradius von etwa $0.4 \text{ \AA}$. Die H- Atome sind tatsächlich ungefähr dreifach koordiniert, wenn die Bindung zu den Ni- Atomen der ersten Schicht auch etwas stärker ist als die zum dritten Bindungspartner in der zweiten Schicht.

Nun sollen die Ergebnisse mit anderen Strukturanalysen von geordneten H- Adsorptionsschichten verglichen werden. Zum ersten Mal gelang eine solche Analyse am System Ni(111)/H /70/. Die H- Atome belegen hier exakt dreifach koordinierte Plätze. Der Ni- H- Bindungsabstand wurde zu $1.84 \text{ \AA} \pm 0.06 \text{ \AA}$ bestimmt und ist damit deutlich größer als im vorliegenden Fall. Daraus resultiert natürlich auch ein größerer Wasserstoffradius von etwa $0.6 \text{ \AA}$. Kürzlich konnte

auch die Bindungsgeometrie der H- Atome auf Fe (110) aufgeklärt werden /79/. Auch auf dieser bcc (110)-Fläche bestätigt sich die Regel, daß die Wasserstoffatome normalerweise die Plätze der höchsten Koordination besetzen. Der Abstand der Eisenatome von den Wasserstoffatomen in den dreifach koordinierten Plätzen ergab sich zu $1.75 \text{ \AA}$, der H- Radius daher zu ungefähr $0.5 \text{ \AA}$. Der Trend in den Daten geht dahin, daß der Metall- H- Abstand umso größer wird, je geschlossener die betreffende Substratfläche ist.

4.2.2. Modelle für die anderen Strukturen

4.2.2.1. Gittergasstrukturen

Ausgehend von dem Modell für die (2x1)- Struktur, das durch die He- Beugungs- und LEED- Resultate als hinreichend gesichert gelten darf, sollen nun Vorschläge für die Struktur der anderen Gittergasphasen gemacht werden, die bei Bedeckungsgraden zwischen null und eins beobachtet werden (die Bezeichnung "Gittergasphasen" wird am Ende des Abschnittes erläutert).

Das entscheidende Strukturelement der (2x1)- Struktur sind die Zick-Zack-Ketten von H- Atomen in $[1\bar{1}0]$ - Richtung. Nimmt man an, daß diese Zick-Zack-Ketten, auch bei kleineren Bedeckungen bevorzugt gebildet werden, so ergibt sich jeweils tadellose Konsistenz von Strukturvorschlag und experimentellen Befunden (Beugungsmuster und Bedeckungsgrad).

Beginnen wir mit der c(2x4)- Struktur. Die Bedeckung ist hier gerade halb so groß wie in der (2x1)- Struktur und man könnte eine Anordnung erwarten, in der sich eine Zick-Zack-Kette mit einer freien Reihe abwechselt. So würde jedoch eine (2x2)- Struktur entstehen, die nicht beobachtet wird. Die Vierer-

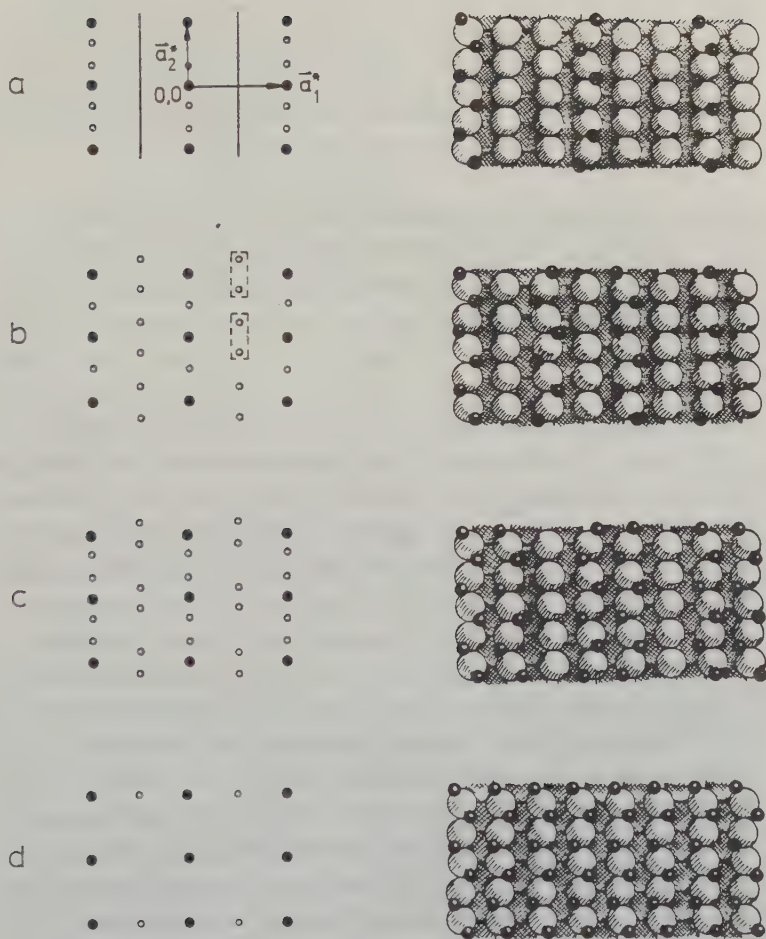


Abb. 4.4 : Beugungsmuster (links) und Strukturmodell (rechts) für

a : (2×3) -1D-

b : $c(2 \times 4)$ -

c : $c(2 \times 6)$ -

d : (2×1) -Struktur

Periodizität in $[001]$ - Richtung ergibt sich aber dann, wenn auf eine Zick-Zack-Kette und eine freie Reihe eine "Zack-Zick"-Kette folgt (Abb. 4.4b). Sowohl der Bedeckungsgrad als auch das zu erwartende Beugungsmuster dieses Strukturmodells sind mit den experimentellen Befunden in Einklang.

Genau dieselben Überlegungen führen zu dem in Abb. 4.4c gezeigten Strukturmodell für die $c(2 \times 6)$ - Struktur bei $\theta = 2/3$. Hier wechseln sich zwei Zick-Zack-Ketten mit einer leeren Reihe und zwei Zack-Zick-Ketten ab.

Etwas komplizierter erscheint die Situation im Falle der (2×3) - 1D- Struktur. Der Bedeckungsgrad beträgt $1/3$ und es ist zu erwarten, daß zwischen zwei besetzten Reihen jeweils zwei unbesetzt bleiben. Nun sind zwei Fälle denkbar. Entweder wechseln sich Zick-Zack-Ketten mit Zack-Zick- Ketten ab, oder alle besetzten Reihen sind in der gleichen Konfiguration. Im ersten Fall würde eine $c(2 \times 6)$ - Struktur resultieren, im letzteren Fall eine (2×3) - Struktur. Das gemeinsame Auftreten von Streifen und scharfen Reflexen im Beugungsbild der (2×3) - 1D- Struktur kann nun dadurch erklärt werden, daß sich die beiden möglichen Konfigurationen statistisch abwechseln. Ähnliches Verhalten wurde bei der Adsorption von Alkalimetallen auf Ni(110) beobachtet /80,81/. Abb. 4.4a zeigt aus Platzgründen nur die $c(2 \times 6)$ - Anordnung. Um die Sequenz zu vervollständigen, wurde die (2×1) - Struktur mit in die Abbildung aufgenommen (Abb.4.4d).

Der Sammelbegriff "Gittergasphasen" kann nun erklärt werden. Im gesamten Bedeckungsbereich $0 < \theta < 1$ wird nur eine Art von Adsorptionsplätzen besetzt, nämlich die quasi- dreifach- koordinierten Plätze. Offensichtlich kommt die Ordnung in der Adsicht durch Wech-

selwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen zustande (genauere Diskussion in Abschnitt 4.4.) . Ein solches Verhalten entspricht genau der Definition eines Gittergases, wie sie etwa von Runnels /82/ gegeben wird.

4.2.2.2. (1x2)- Struktur

Die hohe Intensität der Zusatzreflexe einerseits und die drastische Veränderung der I-V-Kurven von Grundgitterreflexen andererseits, lassen den Schluß zu, daß in der (1x2)- Struktur die oberste Metallschicht rekonstruiert ist. Das gleiche Phänomen tritt bei den (110)- Flächen von Gold /83/, Platin /84/ und Iridium /85/ auf, ohne daß es in diesen Fällen der Mitwirkung eines Adsorbats bedürfte.

Drei Modelle sind für die (1x2)- Rekonstruktion von $f_{cc}(110)$ - Flächen im Gespräch (Abb.4.5).

Neben den schon erwähnten Modellen der gepaarten und fehlenden Reihen wurde kürzlich ein weiteres vorgeschlagen /86/, das sogenannte Sägezahnmodell (Abb. 4.5d). Das wesentliche Merkmal dieses Strukturvorschlages stellen ausgeprägte (111)- Facetten dar, die zu einer sehr stark korrigierten Oberfläche führen. Daher scheint dieses Modell aufgrund der He- Beugungs- Ergebnisse, die eine relativ glatte Oberfläche ergaben, in unserem Fall wenig wahrscheinlich.

Für die (1x2)- Rekonstruktion der reinen (110)- Flächen von Au, Pt und Ir wird heute allgemein das Modell der fehlenden Reihen favorisiert. Es ergab jeweils die besten R- Faktoren in verschiedenen LEED- Strukturanalysen und wurde kürzlich auch durch eine STM- Untersuchung (Scanning Tunneling Microscope) an Au (110) bestätigt /87/.

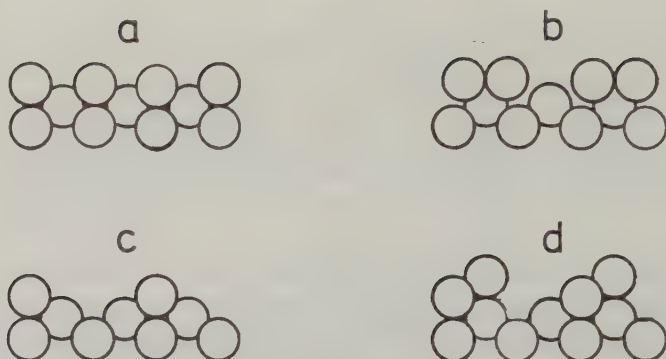


Abb. 4.5 : Vorschläge für die (1x2)-Rekonstruktion von fcc(110) - Flächen

- a : Unrekonstruierte Fläche
- b : Modell der gepaarten Reihen
- c : Modell der fehlenden Reihen
- d : Sägezahnmodell

Das Hauptargument gegen die Annahme des Modelles im vorliegenden Fall ist die experimentelle Beobachtung, daß die Bildung der (1x2)- Struktur schon bei sehr tiefen Temperaturen (90 K) ohne merkliche Aktivierungsbarriere abläuft, d.h. schnell gegenüber der Wasserstoffadsorption. Wäre das Modell der fehlenden Reihen richtig, so müßte eine halbe Monolage von Ni- Atomen "verschwinden", also entweder ins Volumen diffundieren (sehr unwahrscheinlich) oder eine neue Schicht bilden. So würden (1x2)-Terrassen gebildet, die durch Stufen getrennt sind. Dies müßte, da die Zusatzreflexe scharf sind, in großen Bereichen geschehen und die Ni- Atome müßten über weite Strecken diffundieren. Auch dies erscheint sehr unwahrscheinlich. Vor allem aber sprechen die RBS- Messungen /33/ gegen das Modell der fehlenden Reihen, da hier sämtliche Atome auf Volumenplätzen sitzen und

die RBS- Ergebnisse fordern, daß eine gesamte Monoschicht um mindestens $0.1 \text{ \AA}$ lateral verschoben ist. Somit scheint nur das Modell der gepaarten Reihen mit allen experimentellen Befunden in Einklang zu sein. Im wesentlichen unbekannt sind jedoch die Parameter des Modells. Die laterale Verschiebung aus der Volumenposition kann zwischen $0.1 \text{ \AA}$ und $0.5 \text{ \AA}$ liegen. Im letzteren Fall würden dichte Doppelreihen mit lokaler (100)- Geometrie resultieren. Auch die Abstände zwischen den Ni- Schichten und vor allem die Positionen der H- Atome sind unbestimmt. Abb. 4.6. zeigt ein plausibles Strukturmodell, in dem auch vierfach koordinierte Plätze besetzt werden, die durch den Rekonstruktionsprozeß gebildet wurden. Das Modell hat zwar spekulativen Charakter, eine Stärke dieses Vorschlages ist jedoch, daß er das natürliche Ergebnis des in Abschnitt 4.4. diskutierten Mechanismus für die adsorbatinduzierte Rekonstruktion darstellt.

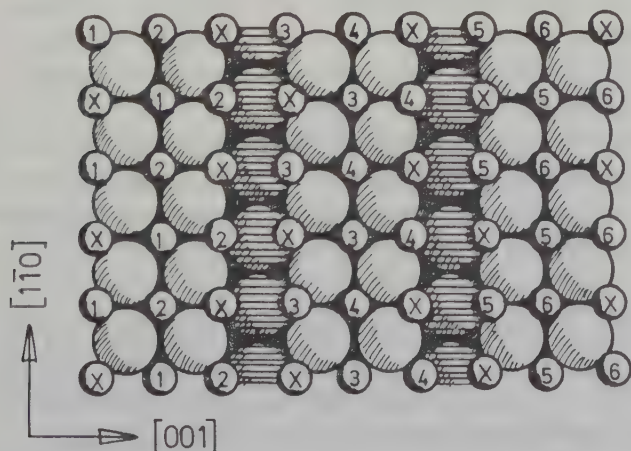


Abb. 4.6 : Strukturmodell der (1x2)-Struktur

4.2.2.3. Streifenphase

Ein Modell für die Streifenphase muß verschiedenen experimentellen Ergebnissen Rechnung tragen:

- a) EELS /59/ und H_2 - Beugung /37/ zeigen eine drastische Abnahme der spekularen Intensität.
- b) RBS- Messungen /33/ fordern, daß ca. 20 % der Ni- Atome in der obersten Schicht um mehr als $0.1 \text{ \AA}$ lateral aus ihrer Volumenposition verschoben sind.
- c) Die I-V-Kurven von Grundgitterreflexen in der Streifenstruktur haben wenig Ähnlichkeit mit denen in der (1x2)- Struktur. Die Kurvenform gleicht eher der für die unbedeckte Fläche (Abschnitt 3.3.3.2.).
- d) Die Intensität in der Position eines (1x2)- Zusatzreflexes dagegen zeigt bei Variation der Primärelektronenenergie ähnliches Verhalten in (1x2)- und Streifenstruktur (Abb. 3.48).
- e) Die Intensitätsverteilung innerhalb der Streifen hängt stark von der Energie des Primärelektronenstrahles ab (Abb. 3.49). Es sind nicht nur Zweier-, sondern auch Dreierperiodizitäten deutlich erkennbar.
- f) Es findet kein direkter Übergang von der (1x2)- in die Streifenstruktur statt. Dieser Prozeß läuft über die intermediäre Bildung der unrekonstruierten Fläche ab (Abschnitt 4.4).
- g) Bei der Bildung der Streifenphase (ausgehend von der unrekonstruierten wasserstoffbedeckten Fläche) muß in der Anfangsphase des Wachstums eine Aktivierungsbarriere von etwa 24 kJ/mol überwunden werden (Abschnitt 3.3.1.3.).

Die Punkte a und e beweisen eine starke Unordnung des Gitters in $[001]$ - Richtung, also quer zu den dicht gepackten Reihen. Es ist nun sicher zunächst vernünftig anzunehmen, daß diese Unordnung durch einen ähnlichen Prozeß hervorgerufen wird, wie die Ausbildung der Zweierperiodizität in der (1×2) -Struktur. Hier waren alle Ni- Atome einer Reihe um den gleichen Betrag lateral in $[001]$ - Richtung verschoben, was zu den Doppelreihen in Abb. 4.6 führte. In der Streifenstruktur besteht offensichtlich eine starke Störung dieser Zweierperiodizität. Zwei Erklärungsmöglichkeiten scheinen denkbar:

- Alle Ni-Atome einer Reihe sind um denselben Betrag in $[001]$ - Richtung verschoben. Von Reihe zu Reihe variiert jedoch Richtung und Betrag der Verschiebung (Modell der starren Reihen).
- Richtung und Betrag der Verschiebung ist schon innerhalb der Reihen nicht konstant. Es besteht aber eine gewisse Tendenz lokal die (1×2) - Geometrie zu erlangen, also zum paarweisen Zusammentreten von Ni- Atomen aus verschiedenen Reihen (Modell der nahgeordneten (1×2) , Abb. 4.7).

Das Modell der starren Reihen scheint aufgrund der RBS- Messungen (Punkt b) ausgeschlossen. Im Modell der nahgeordneten (1×2) dagegen können relativ viele Atome in der Volumenposition bleiben oder nur wenig daraus verschoben sein, so daß Punkt b nicht im Widerspruch zu diesem Strukturvorschlag steht. Auch die Ausbildung von Dreierperiodizitäten ist ohne weiteres möglich, und das Modell steht so mit den meisten experimentellen Ergebnissen in Einklang.

Die Punkte f und g machen allerdings größere Schwierigkeiten bei der Interpretation. Es stellt sich die Frage, wieso bei der Bildung der Streifenphase, nicht aber bei der Bildung der (1×2) - Struktur, eine Aktivierungsbarriere zu überwinden ist. Auch die größere Stabilität der Streifenstruktur gegen-

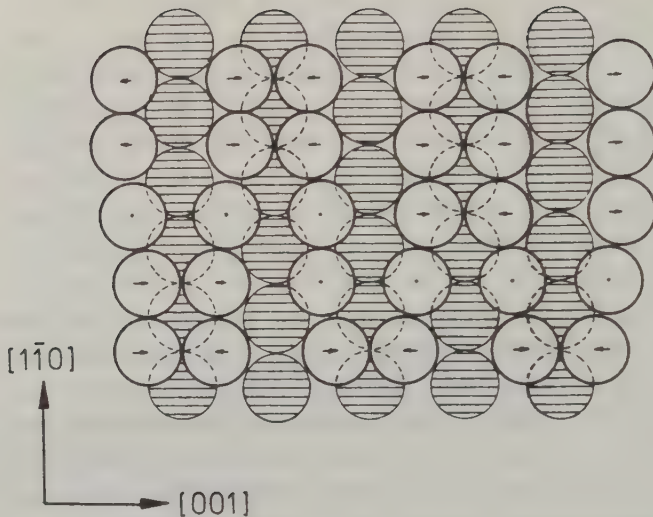


Abb. 4.7 : Strukturvorschlag für die Streifenphase
(Modell der nahgeordneten 1x2)

Über der (1x2)- Struktur deutet daraufhin, daß es sich hier um zwei grundsätzlich verschiedene Rekonstruktionsmechanismen handelt. Ähnliche Anordnungen wie in Abb. 4.7 könnten natürlich auch mit Hilfe des Modells der fehlenden Reihen oder des Sägezahnmodells realisiert werden. Da in diesen beiden Fällen Bindungen zwischen zweiter und erster Nickelschicht gebrochen werden müßten, wären durchaus größere Aktivierungsbarrieren für den Übergang von der unrekonstruierten Fläche zur Streifenstruktur zu erwarten. Dies zeigt etwa ein Vergleich mit Pt(110) und Pt(100), wo durch bestimmte Prozeduren die unrekonstruierten, also metastabilen Oberflächen bei tiefen Temperaturen hergestellt werden können. Temperaturerhöhung führt dann bei Überschreiten der

"Übergangstemperaturen" zur Bildung der stabilen, rekonstruierten Flächen. Im Falle von Pt(110) liegt diese Übergangstemperatur bei ca. 275 K /88/, für Pt(100) bei 420 K /89/.

Das derzeit vorliegende Datenmaterial läßt in der Frage der Struktur der Streifenphase keine schlüssige Antwort zu. Hier sind weitere Untersuchungen mit geeigneten Methoden notwendig. Erfolgversprechend wäre etwa eine Studie mit dem Raster - Tunnelmikroskop.

Völlig unbekannt ist die Position der H-Atome in der Streifenstruktur.

4.3. Kinetik von Adsorption und Desorption

4.3.1. Adsorptionskinetik

In vielen Chemisorptionssystemen, z.B. W(100)/N / 90/ , Fe(111)/N /91/, Pd(100)/H /32/, Pd(100)/CO /92/ etc., kann die Adsorptionskinetik gut mit einem sogenannten Precursor- Modell beschrieben werden, das auf Kisliuk /26,27/ zurückgeht. Für den Fall der dissoziativen Adsorption werden folgende Annahmen gemacht:

- a) Es existiert eine endliche Zahl identischer Adsorptionsplätze.
- b) Die dissoziative Chemisorption erfolgt aus einem schwach gebundenen Adsorptionszustand des Moleküls heraus (Precursor-Zustand). "Über" jedem Chemisorptionsplatz befindet sich ein solcher Precursorplatz.
- c) Die Wahrscheinlichkeit für Desorption und Migration des Moleküls hängen nur von der Besetzung des zugehörigen Chemisorptionsplatzes ab.
- d) Die Wahrscheinlichkeit für die dissoziative Chemisorption ist proportional zur Zahl der freien Nachbarplätze, wenn der zugehörige Chemisorptionsplatz frei ist.
- e) Die Wahrscheinlichkeit, daß ein auftreffendes Teilchen im Precursor-Zustand adsorbiert wird, ist unabhängig von der Bedeckung.
- f) Die Verteilung der adsorbierten Teilchen auf der Oberfläche ist statistisch .

Mit diesen Annahmen ergibt sich /27/:

$$\frac{s}{s_0} \approx \frac{(1-\theta)^2}{1-\theta(1-K)+\theta^2 s_0} \quad (4.1)$$

$$\text{mit } K = \frac{p_d - p_a}{p_a + p_d}$$

P_a : Wahrscheinlichkeit für dissoziative Chemisorption eines Moleküls im Precursor-Zustand, wenn zugehöriger Chemisorptionsplatz und alle Nachbarplätze frei

P_d (P'_d): Wahrscheinlichkeit für Desorption aus Precursor-Zustand, wenn zugehöriger Chemisorptionsplatz frei (besetzt)

Wie aus (4.1) zu ersehen ist hängt der Verlauf von s/s_0 mit der Bedeckung von s_0 selbst und der konstanten K ab. Mit dem bekannten Wert für s_0 von 0.96 /25/ ergab sich die beste Übereinstimmung mit dem experimentellen Verlauf des Haftkoeffizienten bei 120 K (Abb. 3.5) im Bereich $0 < \theta < 1$ für $K \approx -0.95$.

Große negative Werte von K (wie hier) bedeuten niedrige Wahrscheinlichkeiten für die Desorption (P_d, P'_d) und daher eine lange durchschnittliche Verweildauer der Moleküle im Precursor-Zustand.

Es ist klar, daß dieses einfache Precursor-Modell im vorliegenden Fall nicht den Verlauf des Haftkoeffizienten im gesamten Bedeckungsgradbereich $0 < \theta < 1.5$ beschreiben kann. Dies hat seinen Grund in der bei $\theta = 1$ einsetzenden adsorbatinduzierten Rekonstruktion in die (1x2)-Struktur, die effektiv neue Adsorptionsplätze schafft, so daß schon Annahme a) verletzt wird. Qualitativ kann der Verlauf von s/s_0 für $1 < \theta < 1.5$ jedoch leicht interpretiert werden. Auch hier existiert offensichtlich die Möglichkeit, daß die Moleküle im Precursor-Zustand über die Fläche diffundieren, bis sie auf einen geeigneten Adsorptionsplatz treffen bzw. desorbieren. Dies führt zu dem Plateau des Haftkoeffizienten zwischen $\theta = 1$ und $\theta \approx 1.3$.

Einige der Annahmen a) bis f) wurden in der Vergangenheit durch realistischere ersetzt und so bessere Übereinstimmung von Theorie und Experiment erzielt. Die diesbezüglichen Vorschläge führen meist zur Einführung eines neuen Parameters in die Bestimmungsgleichung von s/s_0 . So scheint etwa die Annahme einer

statistischen Verteilung der Adatome als unzulässig, wenn die Adsorption zu geordneten Überstrukturen mit größeren Einheitszellen als der des Substratgitters führt, was sehr häufig der Fall ist. Dieser Tatsache kann durch Einbeziehung der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen (neue Parameter) in die Behandlung der Adsorptionskinetik Rechnung getragen werden /90,93/.

Ein weiteres Beispiel stellt die Einbeziehung verschiedener Migrationswahrscheinlichkeiten im Precursor-Zustand dar. Diese können sich je nach Besetzung der zugehörigen Chemisorptionsplätze unterscheiden /94/, was ebenfalls zur Einführung neuer Parameter führt. Dasselbe gilt für die Annahme einer endlichen Wahrscheinlichkeit für die Chemisorption über besetzten Plätzen /25/.

Die Anwendung solcher modifizierter Kisliuk- Modelle scheint jedoch nur sinnvoll, wenn der oder die neu eingeführten Parameter auf unabhängigem Weg bestimmt werden können. Im vorliegenden Fall war dies nicht möglich.

Bei dissoziativer Adsorption besteht weiterhin die Möglichkeit, daß eine bestimmte Geometrie von freien Plätzen vorliegen muß, damit der Prozeß ablaufen kann. Auf ein derartiges Verhalten wurde im Falle der O_2 - Adsorption auf Ni(100) durch Vergleich mit Monte-Carlo-Simulationen geschlossen /95/.

Schließlich muß noch darauf hingewiesen werden, daß die Adsorption von H_2 auf der unbedeckten Ni(110)-Fläche nicht über einen gebundenen, molekularen Zwischenzustand (intrinsischer Precursor) abläuft, sondern durch direkte Dissoziation der H_2 - Moleküle aus der Gasphase zustande kommt /30/. Dies steht jedoch nicht im Widerspruch zur Existenz eines sogenannten extrinsischen Precursor-Zustandes über der H- bedeckten Fläche.

Nun soll noch kurz auf die Adsorptionskinetik bei höheren Temperaturen (230 K und 260 K, Abb.3.6) eingegangen werden. Vor allem bei 260 K ist die Desorption aus dem β_1 -Zustand nicht mehr zu vernachlässigen (siehe Abb. 3.1) und es resultieren nur noch effektive Haftkoeffizienten. Außerdem bildet sich bei diesen Temperaturen schon die Streifenstruktur (Abb.3.30), allerdings ist deren Bildungsgeschwindigkeit unter 300 K relativ langsam. Daher ist hier bei der Interpretation der Daten Vorsicht geboten, da neben der Temperatur auch die Zeit, in der das jeweilige Experiment durchgeführt wird, eine Rolle spielt.

Das Abflachen der θ - Dosis- Korrelationen von Abb. 3.6 bei $\theta = 0.55$ (230 K) bzw. $\theta = 0.35$ (260 K) kann also durch Desorption oder durch das Wachstum der Streifenstruktur verursacht sein. Vergleicht man jedoch mit Abb. 3.30, so wird deutlich, daß die Streifenbildung vor dem Abflachen der Kurven in Abb. 3.6 beginnt, obwohl das LEED-Experiment in wesentlich kürzerer Zeit durchgeführt wurde als die TD-Experimente. Für das beobachtete Absinken des Haftkoeffizienten ist daher Desorption verantwortlich, was auch in Übereinstimmung mit den TD-Spektren von Abb.3.1 steht, die bei den entsprechenden Bedeckungen und Temperaturen (230 K und $\theta = 0.55$ bzw. $T = 260$ K und $\theta = 0.35$) jeweils schon eine -wenn auch geringe- Desorptionsrate zeigen.

Die weiteren kinetischen Messungen ($\Delta\varphi$, LEED) werden im Zusammenhang mit den verschiedenen im System Ni(110)/H auftretenden Phasenumwandlungen diskutiert (Abschnitt 4.4.).

4.3.2. Desorptionskinetik

4.3.2.1. β_1 - und β_2 - Desorption

4.3.2.1.1. Ursprung der beiden TD-Zustände

Häufig ergeben sich dicht beieinander liegende TD-Zustände bzw. Tieftemperaturschultern in TD-Spektren durch repulsive Wechselwirkungen zwischen den Adteilchen, die effektiv die Aktivierungsenergie der Desorption verringern.

Im vorliegenden System allerdings hängt das Besetzungsverhältnis von β_1 - und β_2 - Zustand stark von der Heizrate ab (Abb.3.3), was eine derartige Erklärung der Natur der beiden Desorptionszustände ausschließt. Es erscheint hier sinnvoll, die Ergebnisse von $\Delta\psi$ - und LEED- Experimenten zu Rate zu ziehen. Die folgende Diskussion bezieht sich ausschließlich auf Bedekungsgrade kleiner eins.

Temperaturabhängige LEED- Messungen (Abb.3.38 bis 3.40) zeigen im Bereich des β_1 - Zustandes ein Wachstum der Streifenintensität, während diese im Bereich der β_2 - Desorption absinkt. Analoge $\Delta\psi$ - Experimente (Abb. 3.17 bis 3.19) ergeben für $\theta < 1$ zunächst einen Anstieg der Austrittsarbeit, obwohl Wasserstoffdesorption aus dem β_1 - Zustand erfolgt. Im Zuge der β_2 - Desorption nimmt $\Delta\psi$ stark ab. Das Verhalten $\Delta\psi(T)$

konnte mit Hilfe eines einfachen Modelles erklärt werden (Abschnitt 3.2.2.2.), das im wesentlichen auf der Annahme zweier Adsorptionszustände "1" und "2" mit unterschiedlichen Dipolmomenten beruhte. Bei tiefen Temperaturen (< 185 K) lag sämtlicher Wasserstoff im Zustand 1 vor. Bei Temperaturerhöhung nahm die Population dieses Zustandes - einerseits durch Desorption, andererseits durch Übergang in den anderen Adsorptionszustand- ab (Abb. 3.19c). Vergleicht man dieses Verhalten mit den LEED - Ergebnissen, so liegt die Interpretation auf der Hand. Adsorptionszustand 1

ist gleichzusetzen mit den geordneten oder ungeordneten Adsorptionsphasen des Wasserstoffs auf der unrekonstruierten Ni (110) -Oberfläche. Die Wasserstoffatome in der Streifenphase stellen Adsorptionszustand 2 dar. Somit ist auch die Natur der beiden Desorptionszustände klar:

Im β_1 -Zustand desorbiert Wasserstoff von der unrekonstruierten Fläche, im β_2 - Zustand von der zur Streifenphase rekonstruierten Fläche.

Dieser Zuordnung scheint zunächst zu widersprechen, daß β_1 - und β_2 - Zustand auch im TD - Spektrum einer bei 120 K gesättigten, also vollständig zur (1x2) - Struktur rekonstruierten Fläche auftreten und dies mit ähnlicher Intensität, wie für die bei $\Theta = 1$ vorliegende (2x1) - Struktur. Wie in Abschnitt 4.3.2.2. und 4.4 diskutiert wird, relaxieren die Ni - Oberflächenatome im Zuge der α - Desorption wieder in ihre Volumenpositionen , so daß kein Widerspruch zu obiger Zuordnung besteht.

4.3.2.1.2. Computer- Simulationen

Im Bedeckungsbereich der Gittergasphasen treten bei Temperaturerhöhung über 180 K also drei Prozesse nebeneinander auf. Es sind dies

- a) die wasserstoff-induzierte Rekonstruktion zur Streifenstruktur,
- b) die Desorption von der unrekonstruierten Fläche und
- c) die Desorption von der Streifenstruktur.

Um zu überprüfen, ob diese drei Prozesse qualitativ die Ergebnisse der TD - Spektroskopie erklären können, wurden hierzu Computer- Simulationen durchgeführt. Es mußten dabei einige vereinfachende Annahmen gemacht werden, vor allem in Bezug auf Prozeß a. Die adsorbat - induzierte Rekonstruktion ist natürlich eine Phasenumwandlung, deren Kinetik normalerweise nicht in ein-

facher Weise beschrieben werden kann (siehe hierzu Abschnitt 4.4.). Hier wurde der Prozeß wie eine chemische Reaktion erster Ordnung behandelt und der übliche Polanyi - Wigner - Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit angenommen:

$$\frac{dN_{STR}}{dt} = - \frac{dN_{1x1}}{dt} = \nu_1 \cdot N_{1x1} \cdot \exp(-E_1/R(T_0 + \beta t)) \quad (4.2)$$

N_{STR} ist die Zahl der H - Atome auf der rekonstruierten Fläche, N_{1x1} die Zahl der H - Atome auf der un-rekonstruierten Fläche (bezogen z. B. auf 1 cm^2). ν_1 und E_1 sind der Frequenzfaktor bzw. die Aktivierungsenergie des Prozesses, die beide als konstant angenommen wurden. T_0 stellt die Starttemperatur, also die Temperatur zum Zeitpunkt $t = 0$, dar und β ist die Heizrate. Für die Desorption von der un-konstruierten Fläche wurde eine Reaktion zweiter Ordnung angenommen :

$$\frac{dN_{1x1}}{dt} = - 2 \cdot \nu_2 \cdot N_{1x1}^2 \cdot \exp(-E_2/R(T_0 + \beta t)) \quad (4.3)$$

Ganz analog gilt für die Desorption von der Streifenstruktur :

$$\frac{dN_{STR}}{dt} = - 2 \nu_2 \cdot N_{STR}^2 \cdot \exp(-E_3/R(T_0 + \beta t)) \quad (4.4)$$

Es ergeben sich so zwei Differentialgleichungen für die beiden Komponenten N_{1x1} und N_{STR} :

$$\begin{aligned} \frac{dN_{1 \times 1}}{dt} = & -v_1 N_{1 \times 1} \exp(-E_1/R(T_0 + \beta t)) - \\ & -v_2 N_{1 \times 1}^2 \exp(-E_2/R(T_0 + \beta t)) \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{STR}}{dt} = & v_1 N_{1 \times 1} \exp(-E_1/R(T_0 + \beta t)) - \\ & -v_3 N_{STR}^2 \exp(-E_3/R(T_0 + \beta t)) \end{aligned} \quad (4.6)$$

Diese können zwar nicht analytisch, jedoch leicht numerisch gelöst werden. Hierbei fand ein Standardverfahren Anwendung, nämlich die Runge - Kutta - Methode 4. Ordnung /96/. Wo immer möglich, wurden experimentell ermittelte Parameter verwendet. So ergaben die Drucksprung - Messungen von Abschnitt 3.2.1.3. $E_1 = 42$ kJ/mol und $v_1 = 10^7$ s⁻¹ für Prozeß a, sowie $E_3 = 83$ kJ/mol und $v_3 = 10^{-3}$ cm²s⁻¹ für die Desorption von der Streifenstruktur.

E_2 wurde, wie bereits erwähnt, im Rahmen einer Molekularstrahluntersuchung /30/ zu 71 kJ/mol bestimmt. So bleibt lediglich der Frequenzfaktor v_2 unbekannt, der daher willkürlich mit v_3 gleichgesetzt wurde.

Mit diesen Parametern werden die wesentlichen Charakteristika der TD - Spektren reproduziert. Abb. 4.8 zeigt die gemeinsame Auffüllung von β_1 - und β_2 - Zustand von kleinen Bedeckungen an und muß mit den experimentellen Spektren von Abb. 3.1 verglichen werden. Die Lage der Maxima stimmt ebenfalls recht gut überein. Bei dem Vergleich von berechneten und experimentellen Kurven muß beachtet werden, daß letztere grundsätzlich breiter sind. Hierbei spielen Effekte wie erhöhte Adsorptionsenergie an Stufen etc. eine Rolle. Dieser Tatsache ist es - wenigstens zum Teil - zuzuschreiben, daß die Desorptionsrate zwischen den Maxima bei den berechneten Spektren stärker abfällt als es experimentell zu beobachten ist.

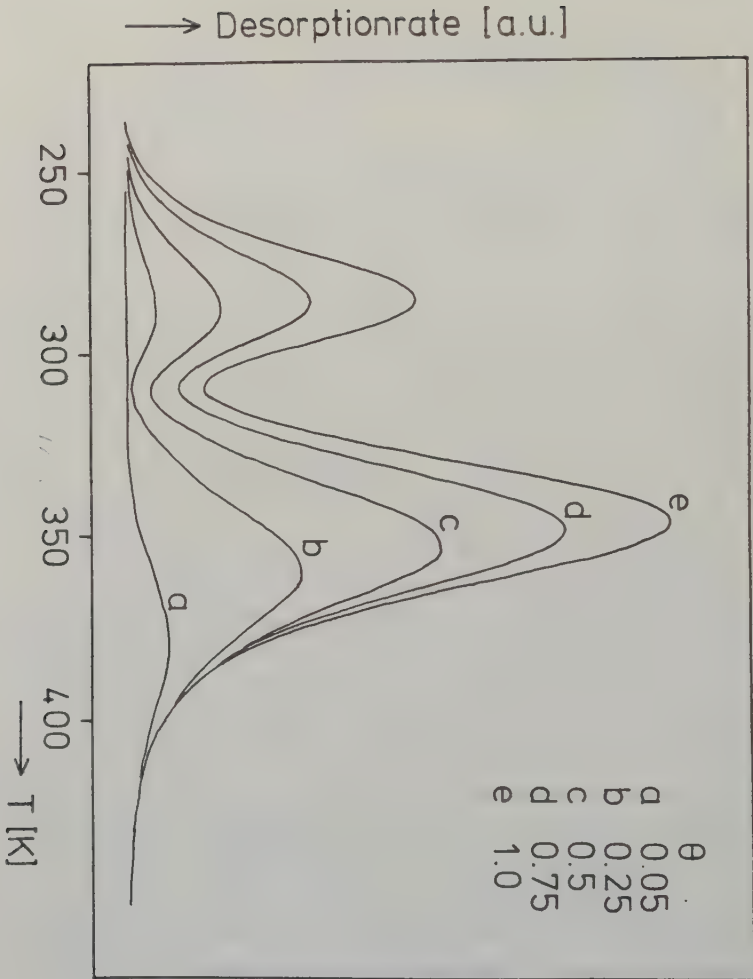


Abb. 4.8 : Simulierte TD - Spektren
Variation des Bedeckungsgrades

Wie aus Abb. 3.1 zu ersehen, verschiebt sich das Desorptionsmaximum des β_2 - Zustandes mit steigender Bedeckung zu höheren Temperaturen, während gerade das Gegenteil für die berechneten Kurven gilt. Diese Diskrepanz erklärt sich aus den vereinfachenden Annahmen, die den Rechnungen zugrunde liegen. Eine Desorptionskinetik zweiter Ordnung mit konstanter Aktivierungsenergie und konstantem Frequenzfaktor führt zwangsläufig zu einer Verschiebung des Desorptionsmaximums zu niedrigeren Temperaturen, wenn die Anfangsbedeckung erhöht wird.

Schon die Annahme einer Reaktionsordnung von zwei ist nun aber keineswegs gesichert. So könnte diese durchaus auch zwischen null und eins liegen, da ja im Zuge der β_2 - Desorption die Rekonstruktion der Fläche aufgehoben wird, und daher der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht unbedingt in der Assoziation zweier H - Atome liegen muß (vgl. nächster Abschnitt). Weiterhin ist bekannt, daß die isostere Adsorptionswärme bei kleinen Bedeckungen zunächst zunimmt, dann konstant bleibt und später wieder abnimmt /21/. Für die Aktivierungsenergie der Desorption ist eine ähnliche Abhängigkeit von der Bedeckung zu erwarten, was in den Rechnungen unberücksichtigt blieb.

Auch die Änderung des Besetzungsverhältnisses von β_1 - und β_2 - Zustand bei Variation der Heizrate wird jedoch qualitativ richtig reproduziert (Abb. 4.9). Für diesen Effekt sind die stark unterschiedlichen Frequenzfaktoren der Prozesse a und b verantwortlich (Rekonstruktion und Desorption von der unrekonstruierten Fläche), was man sich anhand der Gleichungen 4.5 und 4.6 überlegen oder auch durch numerische Lösung der Gleichungen beweisen kann.

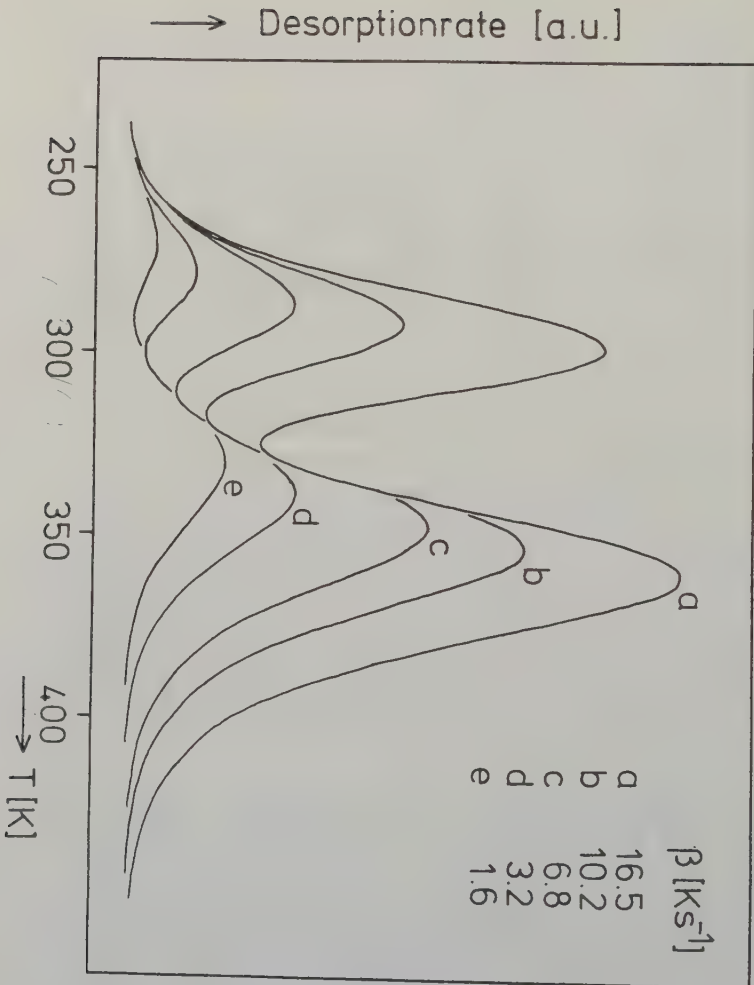


Abb. 4.9 : Simulierte TD - Spektren
Variation der Heizrate

In den gerechneten Kurven verschieben sich die Desorptionsmaxima stärker mit steigender Heizrate als in den experimentellen Spektren von Abb. 3.3 . Die Ursache hierfür liegt wiederum in den vereinfachten Annahmen bei den Rechnungen.

4.3.2.2. α - Desorption

Für Bedeckungsgrade oberhalb von eins läßt sich in den TD - Spektren ein weiterer Desorptionszustand beobachten, der mit dem Präfix " α " bezeichnet wird. Das Desorptionsmaximum verschiebt sich mit steigender Bedeckung zu höheren Temperaturen und die Halbwertsbreite des Peaks liegt bei nur etwa 20 K . Ein ähnlich schmaler Desorptionszustand entsteht beim Zerfall von Ameisensäure auf Ni(110). Hier wurde der Begriff "Oberflächenexplosion" zur Kennzeichnung des Prozesses verwendet /22/. In unserem Falle jedoch kann recht genau erklärt werden, wie die geringe Halbwertsbreite zustande kommt und daher sollte besser auf die Verwendung dieses Begriffes verzichtet werden.

Reaktionen nullter Ordnung sind immer dann zu erwarten, wenn der Reaktand im großen Überschuß vorhanden ist. Ein bekanntes Beispiel stellt der NH_3 - Zerfall an heißen Drähten dar, der (bei höherem Druck) unabhängig vom NH_3 - Druck ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird in diesem Fall durch die Reaktion am Draht begrenzt, während frei werdende Adsorptionsplätze schnell wieder durch Moleküle aus der Gasphase aufgefüllt werden.

Ein ähnlicher Mechanismus muß auch der α - Desorption zugrunde liegen. Hierfür kommen zwei Möglichkeiten in Frage :

- a) Die Desorption erfolgt von speziellen Plätzen aus, z.B. von Fehlstellen oder Stufen der Metallunterlage. Die Diffusion der H - Atome ist schnell gegenüber der Desorption von diesen Plätzen.
- b) Die Desorption erfolgt vom Rand der vorliegenden Inseln der (1x2)-Struktur.

Mechanismus a erscheint unwahrscheinlich, da nicht einzusehen ist, warum die Desorption plötzlich abreißt, obwohl sich noch etwa eine Monolage H - Atome auf der Fläche befindet. Für Mechanismus b spricht auch, daß er die Umkehrung des im nächsten Abschnitt diskutierten Bildungsprozesses der (1x2)-Struktur während der Adsorption von Wasserstoff bei tiefen Temperaturen darstellt. Schon sehr einfache Überlegungen zeigen, warum die Desorption vom Inselrand zu Reaktionsordnungen zwischen null und eins führt.

Betrachten wir eine quadratische Insel von $n \times n$ Atomen auf einem quadratischen Gitter. Die Zahl der Atome am Inselrand N_{IR} ist $4(n-1)$, die Gesamtzahl der Atome $N = n^2$. Daher gilt $N_{IR} = 4(N^{1/2} - 1)$ oder für große n bzw. N : $N_{IR} \approx 4 N^{1/2}$. Nimmt man nun an, daß die Desorptionsrate proportional zu N_{IR} ist, so resultiert eine Reaktionsordnung von $1/2$.

Auf einem rechteckigen Gitter könnte die Desorption vom Inselrand auch nach nullter Ordnung erfolgen, wenn jeweils nur die Atome in den äußersten Reihen (in Richtung einer bestimmten Gitterachse) desorbieren können. Das Vorliegen von mehreren bzw. vielen Inseln schiebt die Reaktionsordnung jeweils zu größeren Werten, wie folgende Betrachtung zeigt.

Die Desorption aus einer Insel verlaufe nach nullter Ordnung, die gesamte Desorptionsrate sei proportional zur Zahl der Inseln. Existiert nur eine Insel, so verläuft die Gesamtdesorption nach nullter Ordnung. Besteht die Adsorptionsschicht aus lauter monoatomaren "Inseln", so ergibt sich eine Reaktionsordnung von eins.

Die Form des α - Desorptionszustandes entspricht nahezu einer nullten Ordnung, was dafür spricht, daß wenige große Inseln vorliegen und daß die Desorption aus den Inseln nach nullter Ordnung verläuft. Probe-weise wurde auch eine Auswertung nach einer Reaktionsordnung von $1/2$ durchgeführt. Die Punkte liegen jedoch alle sehr dicht zusammen, während die Auswertung nach nullter Ordnung wesentlich bessere Ergebnisse liefert.

Auf die mit der α - Desorption verbundene Aufhebung der (1×2) - Konstruktion und die Ergebnisse der zugehörigen $\Delta\varphi$ - und LEED - Messungen wird im nächsten Abschnitt weiter eingegangen.

4.4. Phasenübergänge

In den letzten Jahren nahm die Zahl der theoretischen und experimentellen Arbeiten über zweidimensionale Phasenumwandlungen sprunghaft zu. Diese Tendenz wird sich vermutlich noch fortsetzen, da einige wichtige Untersuchungsmethoden erst jetzt mit genügendem Auflösungsvermögen zur Verfügung stehen, um gewisse theoretische Vorhersagen zu überprüfen. Dies gilt auch für die Beugung langsamer Elektronen, deren Auflösung von verschiedenen Gruppen um einen Faktor von mindestens 10 verbessert wurde /97 - 99/.

Im folgenden soll versucht werden, die im System Ni(110)/H auftretenden Phasenübergänge in ein allgemeines Schema einzuordnen.

4.4.1. Klassifizierung von Phasenübergängen

Phasenumwandlungen können nach verschiedenen Kriterien eingeteilt werden. Die wohl bekannteste Klassifizierung geht auf Ehrenfest zurück /100/: Bei einem Phasenübergang n -ter Ordnung hat die n -te Ableitung der freien Enthalpie G nach der Temperatur an der Übergangstemperatur eine Sprungstelle, während die niedrigeren $n-1$ Ableitungen stetig sind. Bei einer Umwandlung erster Ordnung ist also G selbst stetig, während $(\frac{\partial G}{\partial T}) = -S$ eine Diskontinuität aufweist. Der Sprung der Entropie ΔS_T ist nach $\Delta S_T = \Delta H_T \cdot T_T^{-1}$ mit einer Umwandlungsenthalpie verbunden. Dies gilt nicht für Phasenübergänge zweiter Ordnung, in denen S stetig ist, aber $c_p = (\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}) \cdot T$ einen Sprung macht.

Manche Phasenübergänge entziehen sich der Klassifizierung nach Ehrenfest. Es treten andere Singularitäten als Sprungstellen in bestimmten Ableitungen von G auf /101/ .

Die Einteilung von Phasenübergängen kann ferner über den Aggregatzustand der beteiligten Phasen erfolgen (siehe Tab. 4.2). Bei Umwandlungen im festen Zustand hat man weiterhin zwischen magnetischen und strukturellen Phasenübergängen zu unterscheiden. Letzteren sind auch adsorbat-induzierte Rekonstruktionsprozesse zuzurechnen. In der Kategorie der strukturelle Phasenumwandlungen erfolgt eine weitergehende Einteilung nach dem Mechanismus der Umwandlung. In Phasenübergängen vom displaziven Typ werden keinerlei Bindungen gebrochen /102/, im Gegensatz zu rekonstruktiven Umwandlungen. Häufig wird auch der Begriff "Ordnungs-Unordnungs"-

Phasen	System	Ordnungs-Parameter
gasförmig – flüssig	Flüssigkeit – Gas (verdampfen)	$\rho_{fl} - \rho_{gas}$
flüssig – flüssig	zwei Flüssigkeitsgemische	$\rho_1 - \rho_2$ oder $\frac{m_1}{m_1 + m_2} = c_1$
	flüssige Kristalle: nematische Phase smektische Phase cholesterische Phase	$s = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \Theta - 1 \rangle$ $\frac{1}{L}$ (L = Schraubenperiode) "Twist Amplitude"
fest – flüssig	Festkörper-Flüssigkeit (schmelzen)	$\rho_f - \rho_{fl}$
fest – fest	magnetische Phasenumwandlungen: ferromagnetische Phasen antiferromagnetische Phasen	M oder $\langle S \rangle$ M_1 (Untergitter-Magnetisierung) oder $\langle S_1 \rangle$
	strukturelle Phasenumwandlungen: displaziv	(Q = Amplitude der „weichen Normalschwingung“)
	Ordnung-Unordnung a) Lageordnung b) Orientierungsordnung	$\langle n \rangle$ n Bruchteil der geordneten Lagen oder Pseudospin-Theorie der verschiedenen Lagen
	kollektiver Jahn-Teller-Effekt	$\langle S \rangle$, S Pseudospin
Makroskopische Quanten-Effekte	Supra-Leitung Supra-Fluidität	Δ gap-Energie $\langle \psi \rangle$ Wellenfunktion des supra-flüssigen Kondensats

Tab. 4.2 : Experimentelle Klassifizierung von Phasen-
übergängen(aus /101/)

Übergang für rekonstruktive Umwandlungen gebraucht. Reale Systeme zeigen jedoch oftmals gemischtes Verhalten.

Weiterhin kann -wenn bekannt- nach der physikalischen Ursache der Phasenumwandlung kategorisiert werden /103/. So verhalten sich displazive Systeme normalerweise so, als ob bei der Übergangstemperatur eine bestimmte Gitterschwingung ("weiches" Phonon) eingefroren würde. Häufig sind elektronische Instabilitäten für den Phasenübergang verantwortlich, die sich in der Ausbildung von Ladungsdichtewellen ("charge density waves") äußern, welche wiederum zu einer periodischen Verzerrung des Gitters führen. Zu dieser Kategorie gehören auch Systeme, in denen die Verzerrung des Gitters lokal durch einen Jahn-Teller-Effekt hervorgerufen wird /104/.

Eine weitere Möglichkeit der Einteilung von Phasenumwandlungen im festen Zustand besteht in einer Klassifizierung nach dem Wachstumsprozeß der entstehenden Phase. Tabelle 4.3. -dem Buch von Christian /44/ entnommen- zeigt ein derartiges Einteilungsschema. Einige Aspekte dieses Schemas werden im nächsten Abschnitt besprochen.

4.4.2. Kinetik von Phasenübergängen

Neben der Frage nach der Ursache von Phasenübergängen kommt auch der Frage nach deren Mechanismus und Kinetik fundamentale Bedeutung zu. Verschiedene, in letzter Zeit erschienene Übersichtsartikel widmen sich dieser Thematik. /105/ behandelt allgemein die Kinetik von Phasenübergängen erster Ordnung, /106/ und /44/ gehen speziell auf Umwandlungen in Festkörpern ein. Eine Zusammenfassung der experimentellen und theoretischen Erkenntnisse über das Wachstum dünner Filme wird von Lewis und Anderson /107/ gegeben.

In diesem Abschnitt soll eine kurze Zusammenfassung der Kinetik von Phasenübergängen gegeben werden. Es wird dabei auch auf Phasenübergänge zweiter Ordnung eingegangen, um die Darstellung zu vervollständigen, obwohl hierzu keine experimentellen Untersuchungen am System Ni(110)/H durchgeführt werden konnten.

In Experimenten (und auch Monte-Carlo-Simulationen) zur Kinetik von Phasenumwandlungen wird meist eine Zustandsvariable (häufig die Temperatur) plötzlich verändert, so daß der Zustand, der vor der Änderung vorlag, bei den neuen Bedingungen nicht mehr stabil ist. Die Veränderung, die dieser Anfangszustand erleidet, bzw. das Wachstum der neuen Phase wird dann verfolgt. Alle folgenden Diskussionen beziehen sich auf ein derartiges Vorgehen. Als Nullpunkt der Zeitskala dient natürlicherweise der Zeitpunkt, bei dem die Zustandsvariable ihren neuen Wert erreicht hat.

4.4.2.1. Phasenübergänge erster Ordnung

4.4.2.1.1. Allgemeiner Ablauf

Je nachdem, ob der Anfangszustand metastabil oder instabil ist, werden zwei verschiedene Mechanismen beobachtet:

Keimbildung und Wachstum (nucleation and growth) sowie spinodale Entmischung /105/. Auf den Mechanismus der spinodalen Entmischung, der dem kontinuierlicher Phasenübergänge ähnelt (Abschnitt 4.4.2.2.), soll hier nicht näher eingegangen werden.

Im allgemeinen kann der zeitliche Ablauf eines Phasenüberganges, der nach dem Schema Keimbildung und Wachstum abläuft, in vier Bereiche eingeteilt werden /106/:

-- Induktionsperiode:

Hier entstehen die ersten stabilen Keime der neuen Phase aus der Mutterphase.

-- Bereich konstanter Keimbildungsrate:

Solange nur wenig Material umgewandelt ist, bleibt die am Ende der Induktionsperiode erreichte Keimbildungsrate konstant. Die Zahl der Teilchen wächst linear mit der Zeit. Daneben nehmen die schon vorhandenen Keime in ihrer Ausdehnung zu.

-- Bereich abnehmender Keimbildungsrate:

Aufgrund des immer größer werdenden Anteils an neuer Phase, sinkt die Keimbildungsrate, bis schließlich das gesamte Material umgewandelt ist.

-- Ostwald- Reifung:

Größere Teilchen wachsen auf Kosten der kleineren, da energetisch ungünstige Grenzflächen abgebaut werden. Die Zahl der Teilchen sinkt.

Natürlich können bei speziellen Phasenübergängen bestimmte Bereiche fehlen, bzw. so schnell durch-

laufen werden, daß sie sich der experimentellen Beobachtung entziehen.

Die Keimbildung ist auf zwei verschiedene Art und Weisen möglich:

- Homogene Keimbildung erfolgt durch sogenannte Heterophasen -Fluktuationen direkt aus der Mutterphase. Dies ist ein thermisch aktivierter Prozeß und man kann auf verschiedenen Wegen zeigen /127,131/, daß die Keimbildungsrate I (bezogen auf das Einheitsvolumen) einem Gesetz folgender Form gehorcht:

$$I = I_0 e^{-\epsilon^*/kT} \quad (4.8)$$

ϵ^* , die Aktivierungsbarriere des Prozesses, ist die Energie, die nötig ist, um den kleinsten wachstumsfähigen Keim (kritischer Keim) zu bilden und I_0 ein präexponentieller Faktor. Teilchen, die größer sind als der kritische Keim, wachsen mit hoher Wahrscheinlichkeit. Aggregate, die kleiner sind als der kritische Keim, zerfallen mit hoher Wahrscheinlichkeit wieder.

- Heterogene Keimbildung erfolgt an Korngrenzen, Versetzungen, Fehlstellen etc. oder an Verunreinigungen und ist häufig, gerade bei Festkörperumwandlungen, von großer Bedeutung. Die Wirkung der Heterogenitäten liegt vor allem in einer Verminderung der Aktivierungsenergie $\epsilon^*/106,132/$, sie katalysieren sozusagen den Phasenübergang.

4.4.2.1.2. Wachstumsgesetze

Unter einem Wachstumsgesetz wird hier ein Zusammenhang zwischen dem durchschnittlichen Radius $\bar{R}$ der Teilchen der neuen Phase und der Zeit t ($\bar{R} = f(t)$)

verstanden /113/. Die Existenz solcher Gesetze erinnert an das Verhalten gewisser physikalischer Größen bei Annäherung an die kritische Temperatur. Auch hier werden einfache Gesetzmäßigkeiten in Form von Potenzgesetzen befolgt /101, 133 - 135/. Häufig wird experimentell beobachtet /44/, daß gilt:

$$\bar{R} \sim t \quad , \quad (4.9)$$

wofür kürzlich auch eine theoretische Begründung gegeben wurde /136/. Das Resultat ist allerdings nur für Phasenübergänge erster Ordnung gültig, in denen Mutter- und Tochterphase ähnliche Zusammensetzung besitzen (grenzflächenkontrolliertes Wachstum).

Übergänge erster Ordnung, für die ein kritischer Punkt existiert, z.B. die ausführlich in /105/ diskutierte Phasentrennung in zweikomponentigen Legierungen, zeigen langsames Wachstum. Auf derartige Systeme wurde erfolgreich die sogenannte Cluster-Dynamik /127 bis 129/ angewandt. Ohne näher auf das Verfahren einzugehen, sollen hier nur die Ergebnisse angegeben werden.

In einem intermediären Zeitraum der Umwandlung ist das Anwachsen der durchschnittlichen Clustergröße hauptsächlich durch einen speziellen Mechanismus bedingt /128/.

Die Cluster diffundieren, indem monomere Teilchen den Cluster verlassen und an anderer Stelle wieder "kondensieren". Bei dieser Clusterdiffusion kommt es mehr oder minder häufig zu einem Aufeinandertreffen von zwei Clustern, die dann einen neuen, größeren bilden. Das Wachstumsgesetz ist von der Dimension d des betrachteten Systems abhängig und gehorcht je nach den speziellen Bedingungen /105, 128/ einem Gesetz der Form

$$\bar{R} \sim t^{1/(d+z)} \quad (4.11)$$

mit z gleich eins, zwei oder drei.

Zu späteren Zeiten (Bereich Ostwald- Reifung), wenn praktisch sämtliches Material umgewandelt ist, wird ein anderer Wachstumsmechanismus dominant. Die Cluster diffundieren als Ganzes, was dazu führt, daß die kleineren von den größeren Clustern "geschluckt" werden. Hier wird ein anderes Wachstumsgesetz gefunden /129/, das schon früher von Lifshitz und Slyozov /130/ angegeben wurde:

$$\bar{R} \sim t^{1/3} \quad (4.12)$$

Wenn im Zuge des Wachstums die Cluster der neuen Phase zusammenwachsen und dabei Antiphasengrenzen entstehen, kann das weitere Wachstum auch bei einer Phasenumwandlung erster Ordnung nach der Lifshitz-Allen- Cahn- Theorie erfolgen, die eigentlich für Phasenübergänge zweiter Ordnung gilt (vgl. Abschnitt 4.4.2.2.2.).

4.4.2.1.3. Avrami - Theorie

Eine sehr einfache Theorie der Kinetik von Phasenübergängen erster Ordnung, die nach dem Schema Keimbildung und Wachstum ablaufen, wurde von Avrami /41 - 43/ entwickelt. Die Anwendbarkeit auf Phasenumwandlungen im festen Zustand wurde erst kürzlich wieder bestätigt /108/. In ihrer ursprünglichen Form liegen der Theorie folgende Annahmen zugrunde:

- Die auf das Einheitsvolumen bezogene Keimbildungsrate I ist zeitlich konstant.
- Einmal gebildete Keime wachsen in alle Raumrichtungen mit derselben Rate G nach einem Wachstumsgesetz der Form (4.9).

Der Formalismus berücksichtigt, daß die gebildeten Keime zusammenwachsen können und führt /44/ zu fol-

gendem Zusammenhang zwischen transformierten Volumen V_T und der Zeit ($d=3$):

$$\frac{V_T}{V} = 1 - e^{-\pi G^3 I t^4} \quad (4.13)$$

Für Phasenumwandlungen in zwei Dimensionen, andere Wachstumsgesetze oder andere Annahmen über I resultieren Gleichungen von der allgemeinen Form der Gleichung (3.8):

$$\frac{V_T}{V} = 1 - e^{-k t^n}$$

/44/ gibt eine Liste der Exponenten n , die sich unter verschiedenen Bedingungen ergeben. Die experimentelle Bestimmung von n alleine genügt nicht, um Rückschlüsse auf den Mechanismus einer bestimmten Phasenumwandlung zu ziehen.

4.4.2.2. Phasenübergänge zweiter Ordnung

4.4.2.2.1. Allgemeiner Ablauf

Bei Phasenübergängen zweiter Ordnung tritt keine Phasentrennung und auch keine Keimbildung in der in 4.4.2.1.1. diskutierten Weise auf. Der Anfangszustand ist instabil und es bilden sich sofort kleine geordnete Bereiche (Domänen).

Da am Phasenübergang immer bestimmte Symmetrieelemente verloren gehen, sind immer verschiedene Orientierungen dieser Domänen möglich /109, 113/.

Ein Beispiel soll dies verdeutlichen (Abb. 4.10). Für eine (2×1) -Struktur auf einem rechteckigen Substrat gibt es zwei derartige verschiedene Orientierungen, die nicht durch eine Translation des Adteilhengitters ineinander überführt werden können. Dies gelingt nur durch eine Translation um

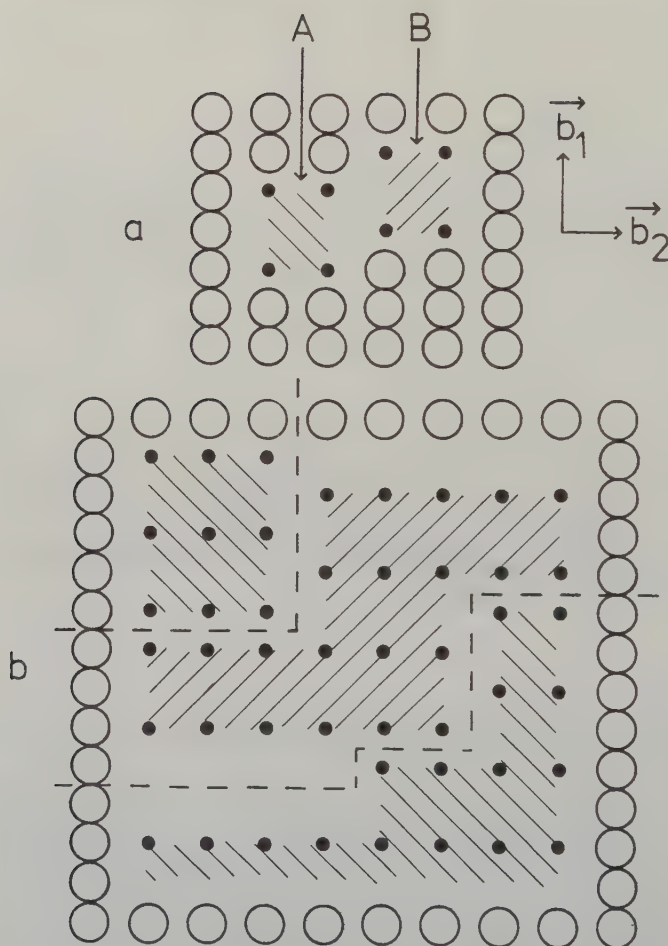


Abb. 4.10 : p(2x1)-Struktur auf rechteckigem Gitter.

Es existieren zwei mögliche Domänen

A und B (a)

b : Ausschnitt aus einem Domänenmuster,
wie es bei einem Phasenübergang 2.
Ordnung auftreten könnte.

Gestrichelt : Antiphasengrenzen

$1/2 \cdot |b_1|$. Man spricht daher von Antiphasendomänen und von Antiphasengrenzen zwischen den verschiedenen Domänen. Der Grundzustand eines derartigen Systems besitzt einen Entartungsgrad $p = 2$.

Zu Beginn der Umwandlung entstehen kleine Domänen aller möglichen Orientierungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit /109/. Im Zuge des weiteren Wachstums werden die energetisch ungünstigeren Antiphasengrenzen abgebaut und es bilden sich größere Domänen: Das Netz der Antiphasengrenzen wird weitmaschiger.

4.4.2.2.2. Wachstumsgesetze

Im Zuge des oben beschriebenen Mechanismus diffundieren Teilchen über die Antiphasengrenze, was zu einer Verschiebung der Grenzfläche führt. Von Lifshitz /109/ einerseits, sowie von Allen und Cahn /110/ andererseits wurde eine mikroskopische, auf Diffusion beruhende Theorie entwickelt, die die Kinetik von Phasenübergängen zweiter Ordnung mit zweifach entartetem Grundzustand beschreibt (LAC-Theorie).

Es wird gezeigt, daß die Geschwindigkeit, mit der sich eine Antiphasengrenze bewegt, proportional zu ihrer mittleren Krümmung ist /110/ und daß ein Wachstumsgesetz der Form

$$\bar{R} \sim t^{1/2} \quad (4.14)$$

befolgt wird /109,110/.

Dieses Wachstumsgesetz wurde kürzlich für das System $W(112)/O$, in dem bei einem Bedeckungsgrad von 0.5 die Voraussetzungen der LAC - Theorie gegeben sind, mit Hilfe der Beugung langsamer Elektronen bestätigt /111/.

Die Kinetik von Phasenübergängen zweiter Ordnung

wurde in den letzten Jahren auch mehrfach mit Hilfe von Monte-Carlo-Rechnungen untersucht /112 - 116, 118, 119/. Dabei stellte sich heraus, daß mehrere Faktoren zu einem langsameren Wachstumsgesetz führen können, als es die LAC - Theorie vorraussagt, also

$$R \sim t^x \quad \text{mit} \quad x < 1/2 .$$

Von wesentlicher Bedeutung ist in diesem Zusammenhang der Entartungsgrad p /113 - 116/. Zum Studium des Einflusses dieser Größe eignet sich besonders das sogenannte "Q-Zustands-Potts-Modell" (Q-state Potts model).

Betrachtet wird ein Gitter von Spins, von denen jeder Q verschiedene Orientierungen annehmen kann. Die Rechnungen /114, 115/ wurden unter Berücksichtigung attraktiver Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn (ferromagnetisches Potts-Modell) für die Dimension $d = 2$ durchgeführt. Der Grundzustand der verschiedenen Modelle ist Q -fach entartet.

In Übereinstimmung mit der LAC- Theorie wird für $Q = 2$ (Ising-Modell) ein Wachstumsgesetz der Form (4.14) gefunden. Für $Q > 6$ nimmt der Exponent jedoch mit steigendem Q ab. Für $Q \geq 26$ wächst $\bar{R}$ nur noch mit $t^{0.38}$ /114/.

Ein analytisches Resultat stammt von Safran /117/, der für $p < d + 1$ Wachstum nach einem Potenzgesetz fordert ($\bar{R} \sim t^x$), für $p \geq d + 1$ jedoch ein logarithmisches Wachstumsgesetz ($\bar{R} \sim \ln t$). Letzteres steht allerdings in Widerspruch zu Monte-Carlo-Rechnungen /113/ und Experimenten /120/ an zweidimensionalen Systemen mit einem Entartungsgrad von vier, in denen jeweils ein Wachstumsgesetz nach der LAC- Theorie gefunden wird.

Zu einer Verlangsamung des Wachstums kommt es auch in der Nähe der kritischen Temperatur /113, 118, 119/,

was auf thermische Fluktuationen zurückgeführt wird, die in der LAC- Theorie nicht berücksichtigt werden.

Bei sehr tiefen Temperaturen ($T \rightarrow 0$) können die Domänen "einfrieren" /113 - 116,119/. Es wird so ein glasartiger, metastabiler Zustand erreicht /116/. Weiterhin existiert eine Reihe von Arbeiten /121 - 126/, in denen der Einfluß eines zufälligen magnetischen Feldes auf die Kinetik des Phasenüberganges im Ising- Modell studiert wird. Ohne Feld entspricht das Wachstumsgesetz der LAC- Theorie. Wiederum wird ein Absinken des Exponenten für größer werdendes Feld beobachtet /121/. Analog zu dem zufälligen Feld in dem magnetischen Phasenübergang könnten Verunreinigungen etc. bei strukturellen Phasenumwandlungen wirken /123/.

4.4.3. Phasenübergänge in den Gittergasphasen

In Abschnitt 4.2. wurden Strukturmodelle für die verschiedenen Gittergasstrukturen gegeben, die im System Ni(110)/H beobachtet werden. $\Delta\psi$ - und vor allem LEED- Experimente erlaubten ein Studium der Phasenübergänge, die in dem hier relevanten Temperatur- und Bedeckungsgradbereich auftreten. Dafür bieten sich zwei Wege an, die auch beschriftet wurden:

- a) Änderung der Temperatur bei konstant gehaltener Bedeckung.
- b) Änderung der Bedeckung bei konstanter Temperatur.

Zunächst sei kurz auf die $\Delta\psi$ - Messungen eingegangen, die hier von Belang sind. Für eine Adsorptionstemperatur von 120 K ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Änderung der Austrittsarbeit und der Bedeckung (Abb. 3.9) und damit auch ein konstantes Dipolmoment pro Adsorptionskomplex (von 0.06 Debye). Dies paßt sehr gut in das Bild von den Gittergasphasen, in denen ja jeweils nur die quasidreifach koordinierten Plätze besetzt werden. Mögliche Phasenübergänge (siehe unten) beeinflussen $\Delta\psi$ offensichtlich nicht, da die Austrittsarbeit meistens nicht oder kaum von der Fernordnung in Adsorbatschichten abhängt. Lediglich bei metallischen Adsorbaten können größere Effekte auftreten. Ein Beispiel hierfür ist das System W(110)/Au /137/. Es werden auch keine Depolarisationserscheinungen bei Bedeckungen nahe eins beobachtet, die dazu führen können, daß $\Delta\psi(\theta)$ abflacht, auch wenn immer noch dieselben Adsorptionsplätze besetzt werden. Ebenfalls ohne Auswirkung auf die Austrittsarbeit bleibt der später noch diskutierte Ordnungs-Unordnungs-Übergang, wie ein Vergleich der temperaturabhängigen $\Delta\psi$ -Kurven (Abb. 3.17) mit den entsprechen-

den LEED- Ergebnissen (Abb. 3.38) zeigt. Dafür ist wiederum die Unempfindlichkeit der Methode gegenüber Änderungen in der Fernordnung verantwortlich.

In Bezug auf die Phasenübergänge in den Gittergasphasen sind die $\Delta\varphi$ - Messungen also nur von sehr begrenzter Aussagekraft. Beim Studium von adsorbat-induzierten Rekonstruktionen dagegen erweisen sie sich als sehr nützlich (Abschnitt 4.4.4.).

Dies gilt in verstärktem Maße auch für die thermische Desorptionsspektroskopie, die in diesem Zusammenhang nur zur Festlegung der relativen Bedeckungen diene.

Die Methode der Wahl zur Charakterisierung von Phasenübergängen an Oberflächen ist die Beugung langsamer Elektronen. Die Empfindlichkeit für die Fernordnung in Adsorptionsschichten erlaubte z.B. die Bestimmung von Phasendiagrammen /32,70,111,138 - 140/ und von kritischen Exponenten /141,142/ bei Phasenübergängen zweiter Ordnung. Vor kurzem faßten Roelofs und Estrup /143/ die Thematik für Chemisorptionssysteme zusammen. Ein Nachteil von LEED besteht andererseits in der Tatsache, daß sich nicht- ferngeordnete Phasen der Beobachtung weitgehend entziehen.

Ausgangspunkt für die Bestimmung eines Phasendiagrammes mit Hilfe der Beugung langsamer Elektronen ist das Verhalten der Intensität von Überstrukturreflexen in Abhängigkeit von der Temperatur, also $I(T)$ - Kurven, wie sie in Abb. 3.38 für das vorliegende System dargestellt sind. Das Absinken der Intensität in diesen Kurven wird neben dem interessierenden Ordnungs-Unordnungs-Übergang auch durch die Zunahme der thermisch diffusen Streuung verursacht. Um diesem Debye- Waller- Verhalten Rechnung tragen zu können, muß -zumindest für die Bedeckung mit der höchsten Übergangstemperatur- ein genügend großer Temperaturbereich vor dem Ordnungs-Unordnungs-

Übergang existieren, in dem die Intensitätsabnahme ausschließlich auf die Zunahme der thermisch diffusen Streuung zurückzuführen ist. Der Debye- Waller-Faktor kann dann bestimmt und die Kurven von diesem störenden Effekt bereinigt werden. Die Übergangstemperatur für die jeweilige Bedeckung ergibt sich dann aus dem Wendepunkt in der zugehörigen Kurve /31/. Ferner ist durch mehrmaliges Wiederholen jeder Messung zu prüfen, ob sich das System im Gleichgewicht befindet und es muß sichergestellt sein, daß weder Desorption noch Diffusion der Adteilchen in das Volumen erfolgt. Letzterer Effekt tritt z.B. im System Pd(110)/H auf /144/.

Im vorliegenden Fall war ein derartiges Vorgehen aus verschiedenen Gründen nicht möglich. Vor allem liegt der Ordnungs-Unordnungs-Übergang zu nahe an der tiefsten experimentell erreichbaren Temperatur. Somit ist keine Korrektur für den Debye- Waller-Faktor möglich und die Bestimmung des Wendepunktes wird sehr ungenau. Weiterhin überlappt bei höheren Bedeckungen der Beginn der Streifenbildung mit dem Ordnungs-Unordnungs-Übergang. Dieser Prozeß ist irreversibel und es kann nicht überprüft werden, ob nach der Adsorption bei 120 K Gleichgewicht vorlag.

Dies führt auf die fundamentale Frage, ob nicht sämtliche während der Adsorption bei 120 K gebildeten Phasen nur metastabil sind, da sie sich ja alle bei erhöhter Temperatur in die Streifenstruktur umwandeln und diese Umwandlung beim Abkühlen nicht wieder rückgängig gemacht wird. Sieht man von einem im Prinzip möglichen Unterkühlungsphänomen ab, so muß obige Frage bejaht werden. Die Streifenphase ist die Phase der niedrigsten freien Enthalpie und somit die einzig thermodynamisch stabile Phase im Adsorptionssystem

Ni(110)/H. Die Gittergasphasen können allerdings als stabile zweidimensionale Phasen auf der un-rekonstruierten Fläche angesehen werden. In vieler Beziehung, z.B. im Hinblick auf die Kinetik der Streifenbildung (Abschnitt 4.4.4.3.), ist die Unterscheidung jedoch ohne große Bedeutung. Unter den gegebenen Umständen wurde auf extensive I(T) - Messungen verzichtet. Aus den Kurven von Abb. 3.38 können die Übergangstemperaturen grob abgelesen werden. Für die (2x1)- Struktur ergibt sich ein Wert von etwa 180 K, in der c(2x6)- Struktur liegt der Übergang bei ca. 130 - 140 K und in der c(2x4)- Struktur unterhalb von 130 K. Auf die Zahlenwerte darf jedoch, um es noch einmal zu betonen, kein großes Gewicht gelegt werden.

Nun soll auf den zweiten Typ von LEED- Messungen eingegangen werden, der in diesem Zusammenhang relevant ist:

Experimente bei konstanter Temperatur unter Variation der Bedeckung. Hier wird eine kontinuierliche Verschiebung der Zusatzreflexe beobachtet, die ungefähr linear mit dem Bedeckungsgrad läuft (Abb. 3.22 -3.24). Ein derartiges Verhalten kann schon mit Hilfe eines sehr einfachen Gittergasmodells, des sogenannten ANNNI- Modells (axial next nearest neighbour Ising), verstanden werden /145,146/. Die beiden Monte-Carlo-Studien /145,146/ simulieren zwar ebenfalls das Verhalten eines Gittergases auf einem Substrat mit rechtwinkliger Elementarzelle, aber die Zahl der möglichen Adsorptionsplätze ist genauso groß wie die Zahl der Substratome und nicht -wie im vorliegenden Fall- gerade doppelt so groß. Die Schlussfolgerungen lassen sich jedoch leicht übertragen und daher wird das Modell im folgenden näher diskutiert.

Im zweidimensionalen ANNNI- Modell liegen in einer Richtung des Gitters attraktive und in der anderen repulsive Wechselwirkungen zwischen den Adteilchen vor (Abb. 4.11). Die Wechselwirkung w_{10} zwischen nächsten Nachbarn entlang der dicht gepackten Reihen ist attraktiv, quer zu den Reihen herrschen die repulsiven Wechselwirkungen w_{01} (nächste Nachbarn) und w_{02} (übernächste Nachbarn). Dieses Modell ist speziell auf das Chemisorptionssystem Pd(110)/O zugeschnitten, das von Ertl und Rau /147/ experimentell untersucht wurde. Dort wird eine (1x3)- Struktur bei $\theta = \frac{1}{3}$ und eine (1x2)- Struktur bei $\theta = \frac{1}{2}$ beobachtet und bei dazwischen liegenden Bedeckungen gerade jene kontinuierliche Verschiebung der Zusatzreflexe um die es hier geht.

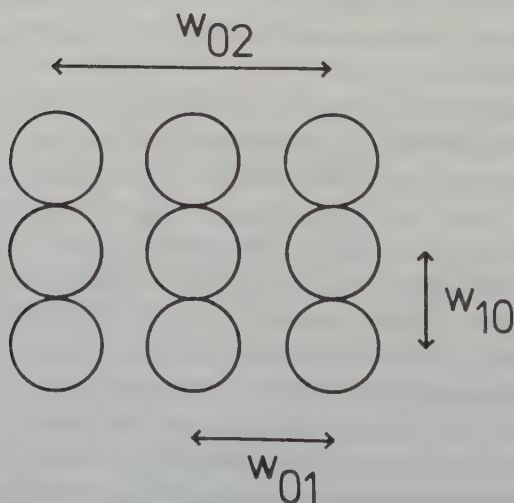


Abb. 4.11 : Wechselwirkungen im 2D - ANNNI Modell für ein Substrat mit rechteckiger Elementarzelle

Aus den Experimenten wurden plausible Abschätzungen für die Wechselwirkungsparameter getroffen ($w_{10} = -w_{01}$, $w_{02} = 0.3 w_{01}$) und diese in die Monte-Carlo-Rechnungen eingebracht, welche dann die Gleichgewichtskonfiguration der Adteilchen bei einer vorgegebenen Anfangsbedeckung lieferten. Es ergaben sich dabei für $\frac{1}{3} < \theta < \frac{1}{2}$ "Adsorptionsmuster", die aus kleinen Domänen mit Zweier - oder Dreierperiodizität aufgebaut sind.

Die Größe der Domänen umfaßte nur wenige Gitterkonstanten. Weiterhin wurde auch das zu erwartende LEED-Beugungsmuster in einer kinematischen Näherung berechnet und dabei festgestellt, daß der Abstand der betreffenden Zusatzreflexe tatsächlich linear von der Bedeckung abhängt /145/. Umfangreichere Rechnungen /146/ ließen die Aufstellung eines Phasendiagrammes zu und zeigten, daß die (1×3) - Phase für $0.27 < \theta < 0.35$ und die (1×2) - Struktur für $0.46 < \theta < 0.54$ stabil sind (jeweils bei der Hälfte der maximalen Übergangstemperatur "gemessen"). In diesen Bereichen wären also - im Gegensatz zu /145/- fixierte Zusatzreflexe zu erwarten.

Qualitativ lassen sich die gewonnenen Erkenntnisse sofort auf das System Ni(110)/H übertragen, auch wenn hier eine größere Zahl von Wechselwirkungen zwischen den Teilchen zu berücksichtigen sind (Diskussion folgt später). Die kontinuierliche Verschiebung der Zusatzreflexe hat die gleiche Ursache wie bei Pd(110)/O, nämlich das Vorliegen einer innigen Mischung von kleinen Domänen verschiedener Strukturelemente. (Abb. 4.12). Um das Verhalten im Bereich $0.5 < \theta < 1$ erklären zu können, müssen zwei solche Strukturelemente von Bedeutung sein. Dies ist einmal die Anordnung "Zick-Zack-Kette-- freie Reihe-- Zick-Zick-Kette" mit lokaler Bedeckung von 0.5. Das andere Strukturelement ist die Zick-Zack-Kette selbst, mit lokaler Bedeckung von 1.

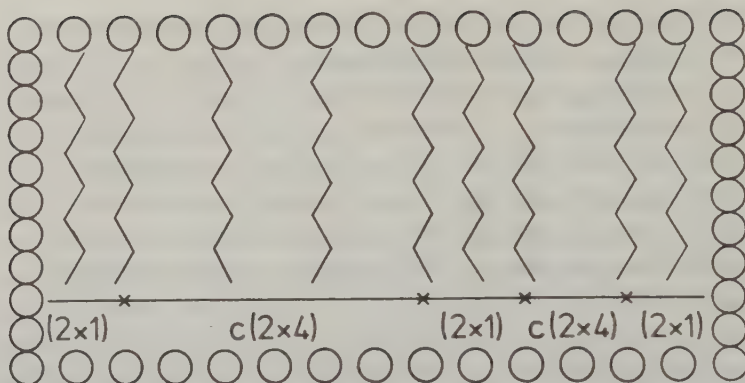


Abb. 4.12 : Beispiel für eine Domänenstruktur aus $c(2 \times 4)$ - und (2×1) - Strukturelementen
($\theta \approx 0.69$)

Mit diesen beiden Strukturelementen läßt sich auch die $c(2 \times 6)$ - Struktur bei $\theta = 2/3$ erzeugen und es besteht eigentlich kein Grund, warum diese spezielle Anordnung besondere Stabilität haben sollte. Hätte sie diese nicht, so wäre sie keine ausgezeichnete Phase im Phasendiagramm, sondern nur einer unter vielen Zwischenzuständen auf dem Weg von der $c(2 \times 4)$ - zur (2×1) - Struktur. Die Experimente (Abb. 3.22 - 3.24) ergeben im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Fixierung des Reflexabstandes in der Nähe von $\theta = 2/3$. Existiert eine ausgezeichnete $c(2 \times 6)$ - Phase, so ist sie also bei 120 K nur in einem schmalen Bedeckungsbereich ($\Delta\theta \leq 0.04$) stabil.

Etwas weniger klar ist das Verhalten für Bedeckungsgrade kleiner $1/2$. Hier wird bei $\theta = 1/3$ die (2×3) - $1D$ - Struktur beobachtet. Es ist leicht möglich, daß die bei 120 K regellose Abfolge von Zick-Zack- und Zack-Zick-Reihen (siehe Abschnitt 4.2.2.1.) bei etwas tieferen Temperaturen zu einer $c(2 \times 6)$ -Struktur "einrastet", in der eine regelmäßige Abfolge der

beiden Strukturelemente vorliegt. Dies würde erklären, daß die bei etwas niedrigerer Temperatur (100°K) durchgeführten He- Beugungs- Experimente /60/ eine derartige $c(2 \times 6)$ - Struktur zeigen. Es wäre natürlich sehr interessant diese Phasenumwandlung -falls sie wirklich existiert- zu studieren.

Der Übergang von der (2×3) - 1D- in die $c(2 \times 4)$ - Struktur, charakterisiert durch die Profile von Abb. 3.22, zeigt eine ähnliche Besonderheit wie der Phasenübergang von der (2×1) - in die (3×1) - Struktur im System Fe(110)/H /139/.

Hier wie dort wird neben einer Aufspaltung der Zusatzreflexe das gleichzeitige Auftreten der neuen Phase beobachtet (Profil bei $\theta = 0.45$ in Abb. 3.22a). Dies muß dahingehend interpretiert werden, daß der Phasenübergang in diesen Fällen teilweise nach erster Ordnung abläuft /148/, was zu einer Phasentrennung führt, oder daß in dem Experiment der Gleichgewichtszustand nicht erreicht wurde.

Alle bisher diskutierten experimentellen Ergebnisse lassen sich in einem schematischen Phasendiagramm zusammenfassen (Abb. 4.13), welches keinerlei Anspruch auf quantitative Richtigkeit erhebt. Es soll lediglich die qualitativen Schlußfolgerungen zusammenfassend illustrieren.

In den Gebieten zwischen den ausgezeichneten Phasen tritt jeweils die Verschiebung der Reflexe auf. Hier hängt die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen am richtigen Ort anzutreffen (Ordnungs- Parameter) von der Entfernung zum gewählten Ursprung ab, während der Ordnungs- Parameter in den Phasen unabhängig vom Ort ist. Die Stabilität einer Phase über einen bestimmten Bedeckungsgradbereich wird dadurch bedingt, daß eine mehr oder weniger große Zahl von Fehlstellen auftreten kann, bevor die Fernordnung zusammenbricht.

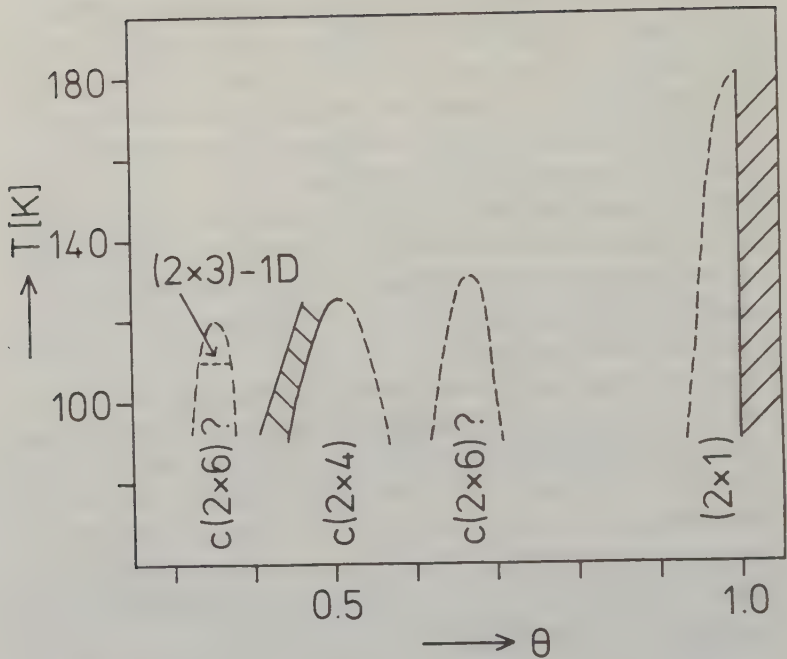


Abb. 4.13 : Qualitatives Phasendiagramm im Bereich der Gittergasphasen

Zum Unterschied hiervon liegen in den Bereichen zwischen den Phasen kleine geordnete Bereiche vor, die durch Domänengrenzen voneinander getrennt sind. Die theoretische Beschreibung solcher Strukturen ist gegenwärtig erst in einem Entwicklungsstadium.

Abschließend muß noch auf die Wechselwirkungen zwischen den H- Atomen eingegangen werden, die für die Ordnung in den verschiedenen auftretenden Strukturen und für die Phasenübergänge verantwortlich sind. Als

Ausgangspunkt für eine derartige Diskussion bietet sich die Tendenz der Adteilchen an Zick-Zack-Ketten zu bilden. Dies belegt repulsive Wechselwirkungen w_{01} und w_{10} zu nächsten und übernächsten Nachbarn, aber $w_{11} < 0$, also attraktive Wechselwirkungen zu dritt-nächsten Nachbarn (Abb. 4.14). In $[001]$ -Richtung muß es repulsive Wechselwirkungen zur nächsten Reihe geben, da sonst Inseln der (2×1) -Struktur von kleinen Bedeckungen an zu erwarten wären, wie das etwa im System $W(110)/O$ der Fall ist /40, 120, 149/. Die Wechselwirkungen zur übernächsten Reihe sind aus denselben Gründen repulsiv, allerdings muß die Repulsion zwischen Zick-Zack- und Zack-Zick-Ketten kleiner sein als die zwischen gleichartigen Ketten. Dies führt zur Bevorzugung der $c(2 \times 4)$ - gegenüber einer möglichen (2×2) -Struktur. Repulsion herrscht auch zu den dritt-nächsten Reihen. Der Unterschied zwischen den beiden möglichen Anordnungen ist jedoch so klein, daß zumindest bei 120 K eine statistische Abfolge und daraus resultierend die (2×3) - $1D$ -Struktur beobachtet wird.

Im folgenden soll nun speziell auf die Wechselwirkungen und den Ordnungs- Unordnungs- Übergang in der (2×1) -Struktur eingegangen werden. Neben den schon diskutierten Wechselwirkungen w_{10} , w_{01} und w_{11} müssen hierzu auch w_{02} und w_{03} -die Wechselwirkungen zwischen H-Atomen in verschiedenen Reihen- in Betracht gezogen werden (Abb. 4.14).

Beide sind offensichtlich repulsiver Natur und zwar w_{02} stärker als w_{03} , da sonst eine Abfolge von Zick-Zack-Ketten und Zack-Zick-Ketten günstiger wäre, was eine $c(2 \times 2)$ -Struktur ergäbe. In der Tat wirkt w_{02} über eine Entfernung von nur etwa $1.5 \text{ \AA}$, also sogar über eine etwas kürzere Distanz als w_{01} ($\approx 2 \text{ \AA}$), wie ein Vergleich mit den Ergebnissen der Strukturanalyse

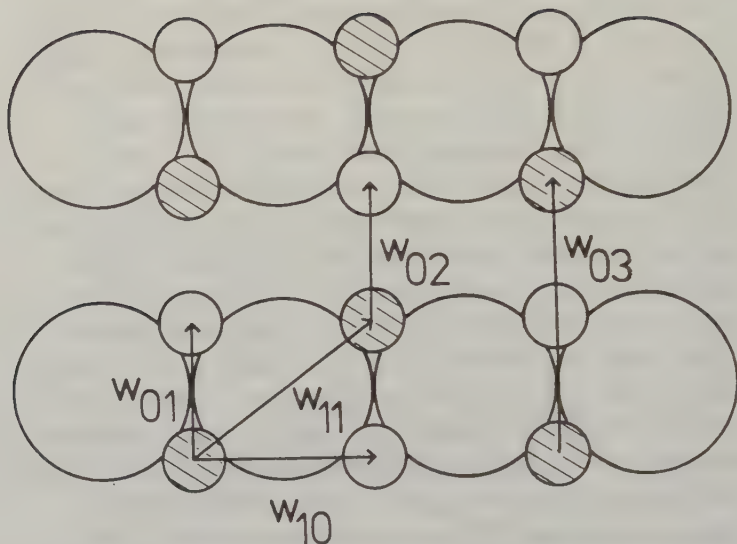


Abb. 4.14 : Wechselwirkungen zwischen den H- Atomen
in der (2x1)- Struktur

ergibt. In Abschnitt 4.4.4.2.1. wird gezeigt werden, daß im wesentlichen w_{02} für das Auftreten der (1x2)-Struktur bei Bedeckungen größer eins verantwortlich ist. Hieraus wird eine untere Schranke von 5.5 kJ/mol für w_{02} abgeleitet. Für w_{01} ist ein ähnlich hoher Wert zu erwarten.

Im Rahmen der theoretischen Behandlung des zweidimensionalen Ising- Modells /150/ wird folgender Zusammenhang zwischen der kritischen Temperatur T_c und der (die Ordnung unterhalb von T_c verursachenden) Wechselwirkung w gegeben:

$$w = 1.76 \cdot k \cdot T_c \quad (4.15)$$

T_c beträgt ca. 180 K für die (2x1)- Struktur. Dies ergibt einen Wert für w von etwa 2.5 kJ/mol. Beim Ordnungs-Unordnungs-Übergang der (2x1)- Struktur bricht also offensichtlich nur die Ordnung in $[1\bar{1}0]$ - Richtung zusammen, nicht aber in $[001]$ - Richtung und w ist näherungsweise mit der Summe aus w_{10} und w_{11} zu identifizieren. Es entsteht eine eindimensional ungeordnete (1x1)- Struktur. Diese Argumentation gilt allerdings nur für den Fall, daß oberhalb von T_c auch nur die dreifach koordinierten Plätze besetzt werden und nicht auch weitere, etwa die Brückenplätze. Außerdem muß die beginnende Streifenbildung beachtet werden, die eventuell die Fernordnung in der (2x1)- Struktur empfindlich stört.

Es gilt heute allgemein als bewiesen, daß die Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten H- Atomen auf indirektem Wege, über das Metallgitter, zustande kommen /151,152/. Zur quantitativeren Beschreibung von Gittergasphasen müssen häufig Wechselwirkungen zwischen drei Adatomen berücksichtigt werden, sogenannte Trio-Wechselwirkungen./148/.

4.4.4. Adsorbat- induzierte Rekonstruktion

Ein Großteil der experimentellen und theoretischen Arbeiten über Rekonstruktionsphänomene befaßt sich mit solchen Oberflächen, die schon im adsorbatfreien Zustand eine vom Volumen abweichende Struktur besitzen. Typische Vertreter sind etwa W(100) /36/ oder Pt(100) /89/. Im Falle von W(100) wird ein reversibler Phasenübergang zwischen rekonstruierter und nichtrekonstruierter Fläche beobachtet, was darauf hinweist, daß hier die beiden Zustände energetisch nahezu entartet sind. Die Rekonstruktion von Pt(100) ist dagegen irreversibel, kann aber beispielsweise durch Adsorption von CO /34/ aufgehoben werden. Die adsorbatfreie Ni(110)- Fläche zeigt keine Rekonstruktion, sondern nur eine Relaxation der obersten Metallagen (Abschnitt 4.2.1.1.). Manche Adsorbate wie Wasserstoff oder Sauerstoff /153 - 155/ können die Atome der obersten Schicht jedoch so weit von ihrer Unterlage ablösen, daß Rekonstruktionsprozesse möglich werden. Im folgenden Abschnitt sollen einige Modelle besprochen werden, die adsorbatinduzierte Rekonstruktionen beschreiben können.

4.4.4.1. Modellvorstellungen

W(100)/H stellt das wohl am ausführlichsten untersuchte Rekonstruktionssystem dar. Kürzlich erschienene Review- Artikel fassen die experimentellen /143, 156/ und theoretischen /157/ Ergebnisse zusammen. Sämtliche bisher entwickelten Modellvorstellungen über die adsorbatinduzierte Rekonstruktion sind speziell auf dieses System zugeschnitten. Ursprünglich wurde als treibende Kraft für die Rekonstruktion eine Instabilität der Zustandsdichte der OberflächenElektronen in der Nähe des Fermi-

Niveaus angenommen /158/, die eine Ladungsdichtewelle und -damit gekoppelt- eine periodische Verschiebung der Gitteratome zur Folge hat. Ein solcher "charge-density-wave"- Mechanismus /159/ ist für displazive Phasenübergänge in Übergangsmetallchalkogeniden verantwortlich gemacht worden /160/.

In Bezug auf die Rekonstruktion von W(100) jedoch, hielt das Modell weder einer genaueren experimentellen /161,162/ noch theoretischen /163/ Überprüfung stand. Auf der Basis dieser Ergebnisse wurde ein neues Modell entwickelt /163 - 165/, das ausschließlich auf kurzreichweitigen elektronischen Wechselwirkungen beruht und somit Ähnlichkeiten mit der bekannten Jahn-Teller-Verzerrung von bestimmten Übergangsmetall-Komplexen aufweist /157/. Der lokale Charakter der Rekonstruktion wird vor allem durch die Tatsache bestätigt, daß sich das elektronische Spektrum am Phasenübergang (Verlust der Fernordnung) kaum ändert und unabhängige Experimente /166/ eine weiter bestehende Nahordnung ergaben. Die kurzreichweitigen Wechselwirkungen können natürlich in der üblichen Weise im Rahmen eines Gittergasformalismus behandelt werden. Nur müssen im Falle der H- bedeckten Oberfläche nicht nur Wechselwirkungen zwischen den Adatomen untereinander bzw. zwischen den Adatomen und dem Substrat berücksichtigt werden, sondern auch zwischen den Substratatomen untereinander, da das Metallgitter nicht mehr als starr betrachtet werden kann. Mit Hilfe eines derartigen Ansatzes gelang Roelofs und Ying /165/ kürzlich erstmals die Bestimmung energetischer Parameter der Rekonstruktion durch einen Vergleich mit dem experimentell ermittelten Phasendiagramm /167/. Weitere Fortschritte in dieser Richtung sind zu erwarten, da die theoretische Beschreibung von Rekon-

struktionsprozessen dem vorliegende experimentellen Material noch nicht gerecht wird, während eher das Gegenteil für nicht-rekonstruierende Systeme gilt.

Die Theorie von Roelofs und Ying kann als spezielle Behandlung des in Abb. 4.15 dargestellten Modell- Systems für adsorbat- induzierte Rekonstruktionen angesehen werden. Das unterliegende Metall- substrat bewirkt ein periodisches Potential V , in dem sich die Metallatome der obersten Schicht befinden. Zwischen den Atomen herrschen repulsive oder attraktive Wechselwirkungen, die durch Federn symbolisiert sind. Ein eventuell vorliegendes Adsorbat beeinflusst die Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen. Desgleichen sind noch Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatatomen möglich und im allgemeinen Fall auch zu berücksichtigen. Leider existieren für ein derartiges Modell noch kaum theoretische Ergebnisse, außer eben jener Arbeit von Roelofs und Ying /165/.

Ausführlich behandelt wurde dagegen das etwas ein-

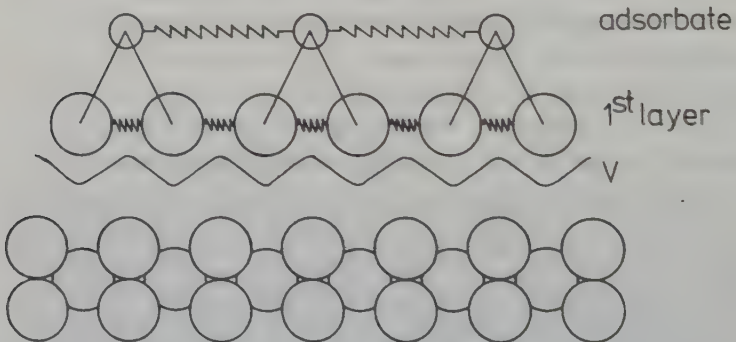


Abb. 4.15 : Modellsystem für adsorbatinduzierte Rekonstruktion

fachere Modell von Abb. 4.16. Eine Zusammenfassung im Hinblick auf die verschiedenen in diesem Modell auftretenden Phasen wurde von Bak /168/ gegeben. Natürlich ist dieses physikalische Bild sehr allgemein. Sinnvoll erscheint eine Anwendung nur, wenn die Wechselwirkungen zwischen den Adteilchen und die Tiefe des Potentials von gleicher Größenordnung sind und wenn die Adteilchen den Potentialverlauf nicht verändern.

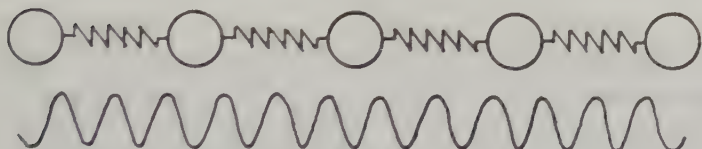


Abb. 4.16 : Einfachere Version des Modells von
Abb. 4.15

Beide Voraussetzungen sind in Physisorptionssystemen, wie etwa den ausführlich untersuchten Adsorptionsphasen von Edelgasen auf Graphit, gegeben, so daß die zweidimensionale Version des Modells hier erfolgreich angewendet wurde /169/.

4.4.4.2. (1x2)- Rekonstruktion

Im System Ni(110)/H gibt es zwei Strukturen, in denen nach den experimentellen Ergebnissen dieser und anderer Arbeiten eine Rekonstruktion der Metallunterlage auftritt. In beiden Fällen sind adsorbierte H-Atome notwendige Voraussetzung für das Auftreten

der Rekonstruktion und andererseits ist die Aufhebung der Rekonstruktion jeweils mit einer Desorption von Wasserstoff verbunden. Diese Tatsachen stellen einen wesentlichen Unterschied zum System $W(100)/H$ dar und werden durch die unterschiedlichen Stabilitäten der adsorbatfreien Flächen verursacht. Im folgenden soll zunächst der Mechanismus diskutiert werden, der zur Bildung der rekonstruierten (1×2) -Struktur bei tiefen Temperaturen führt.

4.4.4.2.1. Bildung aus der (2×1) - Struktur bei tiefen Temperaturen

Die Zusatzreflexe der (1×2) - Struktur sind bei Adsorptionstemperaturen kleiner 200 K für Bedeckungsgrade größer eins zu beobachten (Abb.3.28). Das Auftreten der (1×2) - Struktur ist mit der Auffüllung des α -Zustandes in den TD-Spektren und mit einem Anstieg des durchschnittlichen Dipolmoments pro Adsorptionskomplex verbunden (Abb.3.1 und 3.9). Die Zusatzreflexe der (2×1) - und der (1×2) - Struktur liegen über einen weiten Bedeckungsbereich ($1.05 < \theta < 1.42$) nebeneinander vor (Abb. 3.25). Für $1.1 < \theta < 1.4$ nimmt die Intensität der (2×1) - Zusatzstrahlen linear mit der Bedeckung ab, die der (1×2) - Zusatzstrahlen linear zu (Abb. 3.26). Die Halbwertsbreite der (2×1) - Zusatzreflexe ist hier durch die instrumentelle Auflösung gegeben, was auch für die (1×2) -Strahlen ab $\theta \approx 1.15$ gilt (Abb.3.27).

Alle diese experimentellen Beobachtungen lassen den Schluß zu, daß die Bildung der (1×2) - Struktur und damit die Rekonstruktion der Fläche an wenigen Stellen beginnt und das Wachstum der (1×2) - Inseln mit steigender Bedeckung schnell zu so großen geordneten Bereichen führt, daß die Schärfe der Zusatzreflexe durch die Instrumentenfunktion gegeben ist.

Die durchschnittliche Entfernung der Keimbildungszentren muß größer als $100 - 200 \text{ \AA}$ sein, da andernfalls die beim Zusammenwachsen entstehenden Antiphasendomänen sich in einer Verbreiterung der Reflexe bemerkbar machen würden. Es tritt also - mit anderen Worten ausgedrückt - eine Phasentrennung für Wasserstoffbedeckungen größer eins auf. Einerseits liegen unrekonstruierte (2×1) - Bereiche mit lokalem Bedeckungsgrad von etwa eins vor und andererseits rekonstruierte Bereiche mit lokalem Bedeckungsgrad von ca. 1.5. Derartiges Verhalten ist natürlich typisch für einen Phasenübergang erster Ordnung, der hier durch die Erhöhung der Bedeckung verursacht wird. Der allgemeine Ablauf derartiger Phasenübergänge wurde in Abschnitt 4.4.2.1.1. für den Fall diskutiert, daß ein plötzlicher Temperatursprung den Phasenübergang auslöst. Hier wie dort ist jedoch derselbe Mechanismus zu erwarten- Keimbildung und Wachstum. Die LEED- Resultate von Abb. 3.25/26 lassen zunächst auf einen Übersättigungseffekt schließen. Die Intensität des (1×2) - Zusatzreflexes beginnt erst bei $\theta \approx 1.05$ anzusteigen, also deutlich nach dem Intensitätsmaximum der (2×1) - Struktur. Die Übersättigung bestünde hier in einer Aufnahme von zusätzlichen Adteilen in die (2×1) - Struktur. Genügend große Übersättigung würde schließlich zur Entstehung der ersten (1×2) - Keime führen, genauso etwa wie im Falle der Tröpfchenbildung aus übersättigten Dämpfen. Mehrere Gründe, die im folgenden diskutiert werden, sprechen jedoch für einen anderen Rekonstruktionsmechanismus mehr lokaler Natur.

In Abb. 3.25 wurde auch das Verhalten der Untergrundintensität zwischen $(\bar{1}, 0)$ - und $(\bar{1}, \bar{1}/2)$ - Reflex dargestellt (Fenster 2).

Hier ist ein Anstieg bei $\theta \approx 1$ zu beobachten, während die Untergrundintensität in anderen Positionen des reziproken Gitters (also nicht zwischen Grundgitter- und (1×2) - Reflexen) erst bei höheren Bedeck-

ungen ansteigt. Wenn nun zusätzliche H- Atome in die (2x1)- Struktur aufgenommen würden, so wäre zu erwarten, daß sich diese statistisch verteilen und so einen allgemeinen Anstieg der Untergrundintensität verursachen. Auch eine geordnete Verteilung der zusätzlichen Teilchen in das (2x1)- Gitter kann das Verhalten der Intensität im oben bezeichneten Fenster nicht erklären. Hierfür muß ein Prozeß verantwortlich sein, der die Periodizität in $[001]$ - Richtung stört. Es ist sicher vernünftig anzunehmen, daß dieser Prozeß die Verschiebung von Metallatomen in $[001]$ - Richtung, also die Rekonstruktion selbst ist. Die Zentren sind nur zunächst unkorreliert, so daß die (1x2)- Zusatzreflexe verzögert, im Laufe des Wachstums der Keime, auftreten. Dies erklärt auch, warum das detaillierte Verhalten der Intensitäten in Abb. 3.25 etwas von der gewählten Primärenergie abhängt.

Nachdem nun gezeigt worden ist, daß keine nennenswerten Übersättigungseffekte auftreten, stellt sich die Frage, wie die Rekonstruktion selbst abläuft. In diesem Zusammenhang sollte man sich an die absolute Notwendigkeit der Anwesenheit von adsorbierten H- Atomen erinnern, ohne die keine Rekonstruktion auftritt und daß umgekehrt die Aufhebung der Rekonstruktion mit einer Desorption von Wasserstoff verbunden ist. Dies legt einen Mechanismus nahe, in dem jedes zusätzlich in die (2x1)- Struktur aufgenommene Teilchen lokal die Verschiebung der Metallatome bewirkt (Abb. 4.17).

In der hier gezeigten Situation ist bereits ein zusätzliches H- Atom in die (2x1)- Matrix hineinadsorbiert, was zur Verschiebung der vier benachbarten Ni- Atome führt. Die Energiebilanz des Prozesses kann in erster Näherung wie folgt angegeben werden:

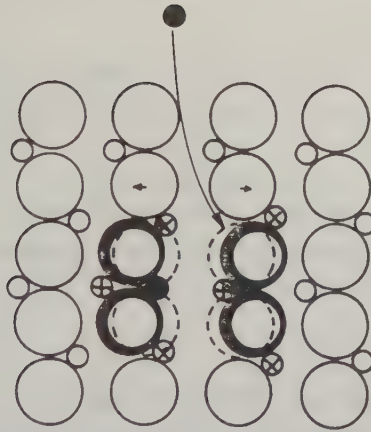


Abb. 4.17 : Lokales Modell für die Rekonstruktion
in die (1x2)- Struktur

$$E_1 = -E_{ad} + 4 \Delta E_{REC} + 3 \Delta E'_{ad} + 4 \Delta E''_{ad} + w_{o1} + 2w_{1o} + w'_{o2} \quad (4.16)$$

E_{ad} : Adsorptionsenergie auf den dreifach koordinierten Plätzen

ΔE_{REC} : Energie, die nötig ist um ein Ni- Atom zu verschieben

$\Delta E'_{ad}$: Änderung der Adsorptionsenergie für nächsten benachbarte H- Atome und das zusätzliche H- Atom selbst

$\Delta E''_{ad}$: Änderung der Adsorptionsenergie für übernächste Nachbarn

w_{o1}, w_{1o} : siehe Abbildung 4.14

w'_{o2} : durch Verschiebung der Metallatome vermindertes w_{o2} (Abb. 4.14)

Kommt ein zweites H- Atom hinzu (mit dem Pfeil angedeutet), ergibt sich:

$$E_2 = -2E_{ad} + 6\Delta E_{REC} + 6\Delta E_{ad} + 4\Delta E_{ad} + 2w_{o1} + 4w_{1o} + 2w_{o2} \quad (4.17)$$

Es ergibt sich also eine Stabilisierung des Clusters mit zwei H- Atomen gegenüber zwei Clustern mit einem H- Atom um:

$$\Delta E = 2E_1 - E_2 = 2\Delta E_{REC} + 4\Delta E_{ad} \quad (4.18)$$

Das Keimwachstum in $[1\bar{1}0]$ - Richtung ist gegenüber der Neubildung von Keimen, die zum Wachstum in $[001]$ - Richtung führt, bevorzugt. Genau dieses Verhalten wird experimentell beobachtet:

Die Profile von $(1x2)$ - Zusatzreflexen sind in Richtung von $\underline{a}_1^*$ von Beginn an scharf, während in Richtung von $\underline{a}_2^*$ die instrumentelle Auflösung erst bei $\theta \approx 1.15$ (Abb. 3.27) erreicht wird.

Der eben vorgeschlagene Mechanismus stellt ein Beispiel für homogene Keimbildung dar, in der die kritische Keimgröße bereits erreicht wird, wenn nur ein zusätzliches H- Atom aufgenommen wird. Kritische Keime von nur einem Atom sind keineswegs eine Seltenheit, beim Wachstum dünner metallischer Filme auf inerten Substraten eher die Regel /107/. Der Vorschlag einer homogenen Keimbildung ist dagegen eher modellhaft zu verstehen. Derselbe Mechanismus kann genauso gut (oder vielleicht besser) an Fehlstellen oder Stufen des Metallsubstrats ablaufen. Die vorliegenden Messungen erlauben hierüber keine Aussagen.

Wird angenommen, daß die H- Atome während des Rekonstruktionsprozesses an die jeweiligen Ni- Atome gebunden bleiben, so ergibt sich aus dem eben diskutierten Mechanismus das in Abschnitt 4.2.2.2. vorgeschlagene Strukturmodell (Abb. 4.6) für die (1x2)-Struktur. Die mit einem X bezeichneten H- Atome in Abb.4.6 sind diejenigen, die im Vergleich zur (2x1)-Struktur neu hinzugekommen sind. Eine Umordnung der H- Atome auf neue Plätze kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Die treibende Kraft der Rekonstruktion ist zunächst einmal die zusätzliche Adsorptionsenergie E_{ad} , die offensichtlich die übrigen repulsiven Terme in Gleichung 4.16 überwiegt. Das Auftreten der Verschiebung der Metallatome zeigt, daß die dann entstehende Situation günstiger ist, als die Aufnahme eines zusätzlichen H- Atoms in die (2x1)- Struktur. Die Verschiebung der Metallatome vermindert, wie Abb. 4.17 zeigt, vor allem die repulsive Wechselwirkung zwischen dem zusätzlichen H- Atom und seinen Nachbarn in der angrenzenden Reihe (w_{O2}).

In Abschnitt 4.4.3. wurde die Repulsion zu nächsten Nachbarn in der (2x1)- Struktur in $[1\bar{1}0]$ - Richtung w_{10} zu 2.5 kJ/mol abgeschätzt. Die folgende Betrachtung erlaubt die Angabe einer unteren Schranke für w_{O2} .

Die Energie, die gewonnen wird, wenn ein Mol zusätzliche H- Atome in die (2x1)- Struktur aufgenommen wird und die Rekonstruktion auslöst, ergibt sich analog zu 4.16 :

$$E_L = -LE_{ad} + 2L\Delta E_{REC} + 3L\Delta E_{ad} + Lw_{O1} + 2Lw_{10} + Lw_{O2} \quad (4.19)$$

E_L ist näherungsweise die Bindungsenergie der zusätzlichen H- Atome in der (1x2)- Struktur und kann daher mit der Aktivierungsenergie der Desorption aus dem α - Zustand (siehe nächster Abschnitt) identifiziert werden. LE_{ad} , die Bindungsenergie in den dreifach koordinierten Plätzen, ist näherungsweise mit der Aktivierungsenergie für die Desorption aus dem β_1 - Zustand gleichzusetzen. Aus 4.19 folgt, daß die letzten fünf Terme zusammen ungefähr $(71 - 55) = 16 \text{ kJ/mol}$ betragen.

Tritt keine Rekonstruktion auf, so lautet die Energiebilanz:

$$E_L = -L \cdot E_{ad} + Lw_{o1} + 2Lw_{10} + Lw_{o2} \quad (4.20)$$

Nimmt man nun an, daß w_{o1} höchstens so groß ist wie w_{o2} , so ergibt sich als untere Schranke für w_{o2}

$$w_{o2} > (16 - -5)/2 = 5.5 \text{ kJ/mol} \quad (4.21)$$

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde das Hauptgewicht auf die Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen gelegt und die Rolle der Ni- Atome pauschal durch den Rekonstruktionsterm ΔE_{REC} berücksichtigt. Es bleibt noch zu erklären, warum die Verschiebung der Metallatome in $[001]$ - Richtung relativ leicht vonstatten geht. Dabei spielt sicher eine Rolle, daß in der (2x1)- Struktur der Abstand zwischen erster und zweiter Ni- Schicht gegenüber der adsorbatfreien Fläche vergrößert ist. Zum anderen herrschen höchstwahrscheinlich attraktive Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen in $[001]$ - Richtung, die den Ablauf des Prozesses erleichtern. Beides ist letztlich auf elektronische Effekte zurückzuführen. Hierüber erlauben die angewandten Meßmethoden keine weitergehenden Aussagen.

Die Kinetik der (1x2)- Bildung ist auch bei 120 K schnell gegenüber der Zeitskala des Experimentes. Daraus kann gefolgert werden, daß weder beim beschriebenen Mechanismus der Keimbildung, noch beim Wachstum der Keime eine merkliche Aktivierungsbarriere zu überwinden ist. Dafür scheint nach obigen Ausführungen die vorgegebene Matrix der H- Atome in der (2x1)- Struktur verantwortlich zu sein, die die Verschiebung der Ni- Atome durch zusätzliche Adteilen erleichtert. Hier liegt ein wesentlicher Unterschied zur Kinetik der Rekonstruktion in die Streifenstruktur, die in Abschnitt 4.4.4.3. diskutiert wird.

4.4.4.2.2. Verhalten bei Temperaturerhöhung

Wird eine bei 120 K gesättigte Fläche aufgeheizt, so fällt die Intensität der (1x2)- Zusatzreflexe zwischen 200 K und 220 K stark ab (Abb. 3.40-- 3.42). Gleichzeitig beginnt die Bildung der Streifenstruktur (Fenster 2 in Abb. 3.41), die Intensität der Streifen erreicht jedoch erst bei ca. 300 K den maximalen Wert. Die Austrittsarbeit sinkt in diesem Temperaturbereich stufenartig um etwa 80 mV und es tritt die schon in Abschnitt 4.3.2.2. diskutierte Desorption aus dem α - Zustand auf (Abb. 3.1).

Adsorptions- Heiz- Zyklen (Abschnitt 3.1.1.2.) zeigen eine immer geringer werdende α - Desorption (Abb. 3.2), was offensichtlich durch einen irreversiblen Prozeß verursacht wird, der die Bildung der (1x2)- Struktur verhindert.

Auf den ersten Blick scheint die (1x2)- direkt in die Streifenstruktur überzugehen. Eine genauere Analyse der Daten ergibt jedoch ein anderes Bild. Von

Bedeutung ist in diesem Zusammenhang das Verhalten des $(\bar{1},0)$ - Reflexes in Abb. 3.41. Die Primärenergie war in diesem Experiment so gewählt, daß der $(\bar{1},0)$ - Strahl auf der adsorbatfreien Fläche eine höhere Intensität hatte, als in der $(1x2)$ - oder der Streifenstruktur. In der Gegend des Intensitätsminimums des $(\bar{1},\bar{1}/2)$ - Strahles weist der ganzzahlige Reflex ein lokales Maximum auf. Die Größe des Maximums hängt von der Heizrate ab. Bei großen Heizraten ist das Maximum ausgeprägter.

Das Verhalten des ganzzahligen Reflexes zeigt, daß die $(1x2)$ - Struktur keineswegs direkt in die Streifenstruktur übergeht. Der Prozeß läuft über die intermediäre Bildung der unrekonstruierten Fläche mit einer teilweise ungeordneten $(1x1)$ - H Adsorptionsphase (siehe Abschnitt 4.4.4.3.) . Die thermisch aktivierte Rekonstruktion in die Streifenstruktur geht jeweils von einer derartigen Fläche aus. Eine weitergehende Diskussion hierzu findet sich in Abschnitt 4.4.4.3. Die Abhängigkeit von der Heizrate läßt sich so leicht erklären. Der Übergang von der $(1x2)$ - in die unrekonstruierte $(1x1)$ - Struktur bleibt von der Heizrate im wesentlichen unbeeinflusst, während -wie bereits in Abschnitt 4.3.2.1. dargelegt- das Ausmaß der Streifenbildung stark von der Heizrate abhängt.

In Abschnitt 4.3.2.2. wurde gezeigt, daß sich der α - Desorptionszustand durch eine Desorption vom Rand der vorliegenden $(1x2)$ - Inseln erklären läßt. Die Aufhebung der Rekonstruktion läuft offensichtlich nach demselben Schema ab.wie die Bildung , nur eben in umgekehrter Richtung. Mit der Wasserstoffdesorption gekoppelt relaxieren die Ni- Atome wieder in ihre Volumenpositionen. Dadurch entstehen Bereiche, in denen die ungeordnete $(1x1)$ - H- Struktur vorliegt und sich das Wachstum der Streifenstruktur vollziehen kann. Daher beginnt die Streifenintensität

anzusteigen, bevor die (1x2)- Intensität ihr Minimum erreicht hat (Abb. 3.41). Dies bedingt wiederum, daß $\Delta\varphi$ nur um ca. 80 mV sinkt und nicht um einen wesentlich größeren Betrag (bei der Adsorption unterscheiden sich die Werte für $\Theta = 1$ (2x1) und $\Theta = 1.5$ (1x2) um mehr als 250 mV).

Die beginnende Streifenbildung macht sich auch in den Profilen von Abb. 3.42 bemerkbar. Der Untergrund ist schon für das Profil bei 201 K deutlich größer und wächst dann bei weiterer Temperaturerhöhung an. Die Kurve für die integrale Intensität (Kurve 2 in Abb. 3.41) zeigt dies jedoch in besserer Weise.

4.4.4.3. Streifenphase

Die Streifenstruktur ist die stabilste der bisher vorgestellten Adsorptionsphasen von Wasserstoff auf Ni(110). Im folgenden sollen zunächst die verschiedenen Experimente diskutiert werden, in denen die Bildung dieser rekonstruierten Phase untersucht wurde. Anschließend wird noch kurz auf den Übergang von der Streifenstruktur in die unrekonstruierte Fläche eingegangen, der wiederum mit der Desorption von Wasserstoff gekoppelt ist.

4.4.4.3.1. Bildungskinetik

Die Bildung der Streifenphase wurde mit allen drei zur Verfügung stehenden Methoden untersucht. Tabelle 4.4 gibt eine Übersicht über alle Experimente, die

Unter-	T	Θ	$\beta = \frac{dT}{dt}$	Abschnitt	Abb. 3. ...
suchungs-	=	=	=		
methode		const.			

TDS

x	3.1.1.1.	1
x	3.1.1.2.	2
x	3.1.1.3.	3
x	3.1.2.	6 + 7

$\Delta \varphi$

f(t)	x		3.2.1.2.	10 + 11
p- Sprung	x	$\approx$	3.2.1.3.	14 - 16
f(T)		x	3.2.2.1.	17 - 19
			3.2.2.2.	

LEED

f(t)	x		3.3.1.2.	28 - 32
T- Sprung	x	x	3.3.1.3.	33 - 37
f(T)		x	3.3.2.1.	38 - 42

Tabelle 4.4 : Übersicht über die Experimente zur
Bildung der Streifenstruktur

hier von Belang sind. Die Länge der Liste rührt natürlich von der Tatsache her, daß sich die Streifenstruktur immer bildet, wenn eine H- bedeckte Fläche über 200 K geheizt wird.

Die experimentell leicht durchzuführenden Messungen mit konstanter Heizrate erlauben lediglich qualitative Schlußfolgerungen und einige, in Bezug auf die Interpretation der TD- Zustände wichtige Aspekte wurden schon in Abschnitt 4.3.2. besprochen. Ausgangspunkt nahezu aller Experimente dieser Art war eine wasserstoffbedeckte, unrekonstruierte Fläche. Die Streifenbildung tritt immer erst bei erhöhter Temperatur auf (Abb. 3.40) und steht in Konkurrenz zur Desorption von der unrekonstruierten Fläche (Abschnitt 4.3.2.2.). Eine Voraussetzung für die Streifenbildung ist das Vorliegen einer ungeordneten H- Adsorptionsschicht (Abb. 3.38/41). Der Prozeß beginnt für $\theta < 1$ bei umso niedrigerer Temperatur, je höher die Bedeckung ist (Abb. 3.40), und daraus kann geschlossen werden, daß H- Atome am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt sind. Die Aktivierungsenergie und/oder der Frequenzfaktor des Prozesses sind also abhängig von der Bedeckung.

Die Bildung der Streifen wurde auch noch bei sehr kleinen Anfangsbedeckungen beobachtet (Abschnitt 3.3.2.1.1.). Es scheint daher fraglich, ob eine kritische Bedeckung existiert, unterhalb derer keine Streifenbildung möglich ist. Als obere Schranke für eine derartige kritische Bedeckung kann ein Wert von $\theta_c < 0.08$ angegeben werden.

Profilmessungen quer zu den Streifen (Abb. 3.39) lassen darauf schließen, daß die rekonstruierten Bereiche als zunächst kleine Inseln vorliegen, die

bei Temperaturerhöhung wachsen und sich auch zu größeren Inseln vereinigen können. Die Bildung von Inseln belegt das Vorliegen von attraktiven Wechselwirkungen, deren Zustandekommen offensichtlich mit dem Rekonstruktionsprozeß zusammenhängt. Auf der unrekonstruierten Fläche sind die Wechselwirkungen zwischen den H- Atomen im wesentlichen repulsiv (Abschnitt 4.4.4.3.) und so ist anzunehmen, daß die Attraktion wiederum durch einen ähnlichen Prozeß zustande kommt wie im Falle der (1×2) - Struktur, also durch eine erleichterte Rekonstruktion am Inselrand (Abschnitt 4.4.4.2.1.). Die erhöhte Bindungsenergie der H- Atome in den Streifeninseln führt dazu, daß die Adteilchen in den Inseln festgehalten werden ("trapping").

Leider erlaubt das vorliegende experimentelle Material nur Vermutungen über die lokale Bedeckung θ_{LOC} in den Inseln der Streifenstruktur. Eine untere Grenze kann aus den TD- Spektren von Abb. 3.1 abgelesen werden. Die Fläche des β_2 - Zustandes beträgt ungefähr 40 % der Gesamtfläche einer bei 120 K gesättigten Probe. Somit beträgt θ_{LOC} mindestens 0.6. Abkühllexperimente in Wasserstoff zeigen jedoch, daß der β_2 - Zustand noch mehr Teilchen aufnehmen kann. Das gestrichelte TD- Spektrum in Abb. 3.7 ergab sich nach dem Abkühlen in 1.3×10^{-7} mbar H_2 mit einer Rate von 0.3 K/s. Hier beträgt die Fläche des β_2 - Zustandes etwa 50 % der Gesamtfläche, so daß θ_{LOC} ungefähr 0.8 resultiert. Die Gesamtfläche des Spektrums entspricht in etwa $\theta = 1.5$. Die übrigen Teilchen desorbieren aber in demselben Temperaturbereich wie die von der unrekonstruierten Fläche. Daher wäre es irrig anzunehmen, die lokale Bedeckung in den Inseln der Streifenstruktur sei 1.5 . Sie kann zwar so groß sein, aber die zusätzlichen

H- Atome besetzen dann keine günstigeren Plätze als auch auf der unrekonstruierten Fläche. Da gerade die höhere Adsorptionsenergie der H- Atome zum Auftreten der Rekonstruktion führt, werden im Zuge des Aufheizens in den Inseln der Streifenphase sicher nur Plätze besetzt, in denen die H- Atome eine höhere Adsorptionsenergie haben als auf der unrekonstruierten Fläche. Dies sind genau diejenigen, die im β_2 -Zustand desorbieren. Lediglich wenn die gesamte Fläche mit der Streifenstruktur bedeckt ist, werden zusätzliche Teilchen über θ_{LOC} hinaus aufgenommen. Auch der Wert von 0.8 stellt nur eine untere Grenze für θ_{LOC} dar, da keine Abkühlexperimente bei noch höherem Wasserstoffdruck durchgeführt wurden, was eventuell zu einer weiteren Steigerung der Desorption aus dem β_2 - Zustand führen könnte. Im folgenden wird der Einfachheit halber $\theta_{LOC} \approx 0.8$ angenommen.

Die Ergebnisse der Aufheizexperimente lassen sich wie folgt zusammenfassen :

Ausgehend von der unrekonstruierten Fläche, auf der Wasserstoffatome ungeordnet adsorbiert sind, verläuft die Rekonstruktion in die Streifenstruktur nach dem Schema Keimbildung und Wachstum. Es tritt eine Phasentrennung auf in rekonstruierte Bereiche mit $\theta \approx 0.8$ und unrekonstruierte Bereiche mit kleiner lokaler Bedeckung. Der Prozeß ist thermisch aktiviert und die Wasserstoffbedeckung für die Geschwindigkeit des Ablaufs von Bedeutung. Die Desorption von der unrekonstruierten Fläche steht in Konkurrenz zur Rekonstruktion. Das Auftreten der Rekonstruktion wird durch die erhöhte Bindungsenergie der H- Atome in der Streifenphase verursacht.

Auch die Messungen, in denen die Adsorption von Wasserstoff bei konstanten Temperaturen oberhalb von 200 K zur Bildung der Streifenstruktur führt, stehen in Einklang mit dem eben vorgeschlagenen Mechanismus. In den $\Delta\theta$ -Kurven von Abb. 3.10 macht sich der Beginn der Rekonstruktion durch ein stärkeres Ansteigen der Austrittsarbeit mit der Dosis bemerkbar, da die Wasserstoffatome in der Streifenstruktur ein höheres Dipolmoment besitzen. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Streifenbildung von der θ -Bedeckung äußert sich darin, daß der Anstieg bei niedrigen Substrattemperaturen erst bei höheren Bedeckungen erfolgt (Abb. 3.11). Natürlich spiegelt sich dieses Verhalten auch in den LEED-Experimenten wider, in denen die Streifenintensität als Funktion der angebotenen Wasserstoffdosis aufgetragen wurde (Abb. 3.30/32). In Abb. 3.30 zeigt sich noch eine weitere Eigenheit des Rekonstruktionsprozesses. Die Kurven für verschiedene Temperaturen streben keineswegs denselben Grenzwert an. Statt dessen nimmt die Streifenintensität bei niedrigeren Temperaturen nur wesentlich kleinere Maximalwerte an, als dies bei den höheren Temperaturen der Fall ist, obwohl bei den niedrigeren Temperaturen höhere Bedeckungen auf der unrekonstruierten Fläche vorliegen. Daraus kann geschlossen werden, daß in den späteren Stadien der Streifenbildung -die auch thermisch aktiviert sind- der Bedeckungsgrad keine Rolle mehr spielt. Hierbei handelt es sich offensichtlich um das Zusammenwachsen der Inseln der Streifenstruktur bzw. um die Auflösung der dabei gebildeten Grenzen.

Ein anderer Effekt, der ebenfalls das geschilderte Verhalten beeinflusst, wird in den Profilmessungen von Abb. 3.32 deutlich. Für eine bestimmte Profil-

höhe nimmt die Halbwertsbreite bei höheren Adsorptionstemperaturen einen größeren Wert an, solange nicht die instrumentelle Auflösung erreicht wird. Im Falle der höheren Temperaturen bildet sich offensichtlich eine größere Zahl von Inseln, die natürlich bei konstanter Gesamtzahl der Streuer durchschnittlich weniger Teilchen enthalten. In Analogie zum Domänenwachstum, wo die Geschwindigkeit der Grenzflächenverschiebung proportional der mittleren Krümmung der Grenzfläche ist (LAC- Theorie ; Abschnitt 4.4.2.2.2.), ist auch hier zu erwarten, daß die Inselgrenzen sich bei kleineren Inselgrößen leichter auflösen.

Quantitative Informationen über die kinetischen Parameter des Rekonstruktionsprozesses konnten über die Drucksprung- (Abschnitt 3.2.1.3.) und über die Temperatursprung- Experimente (Abschnitt 3.3.1.3.) gewonnen werden.

In den Drucksprung- Messungen diente $\Delta\varphi$ als Monitor für die Bedeckung. Wie in Abschnitt 3.2.1.3. dargelegt, lassen die Ergebnisse auf einen thermisch aktivierten Prozeß schließen. Die Natur dieses Prozesses, die Rekonstruktion in die Streifenstruktur, ist nun klar. Da die Messungen bei relativ hohen Temperaturen durchgeführt wurden, wird die beobachtete Austrittsarbeitsänderung vor allem durch eine Zunahme der Streifenstruktur- Bedeckung verursacht. Aus den bekannten Daten von Frequenzfaktor und Aktivierungsenergie für die Desorption aus dem β_1 - Zustand und unter Annahme eines Haftkoeffizienten von eins kann leicht gezeigt werden, daß die Bedeckung auf der unrekonstruierten Fläche in allen Experimenten weniger als 1/10 einer Monoschicht war. Wenn angenommen wird, daß die Einstellung des Adsorptions- Desorptions- Gleichgewichtes zwischen Gasphase und

unrekonstruierter Fläche schnell erfolgt und in allen Fällen $\Theta_{1 \times 1}$ um ungefähr denselben Betrag ansteigt, kann die Auswertung nach folgender Gleichung erfolgen:

$$\frac{d\Theta_{STR}}{dt}(\Theta_0) = \nu_r \cdot g(\Theta_{1 \times 1}) \cdot \exp(-E_r / RT) \quad (4.22)$$

ν_r und E_r sind der Frequenzfaktor bzw. die Aktivierungsenergie für den Rekonstruktionsprozeß und $g(\Theta_{1 \times 1})$ ist eine unbekannte Funktion, die die Abhängigkeit des Prozesses von der Bedeckung auf der unrekonstruierten Fläche beschreibt. Analog zu 3.5 ergibt sich:

$$\ln \left[\frac{d(\Delta\varphi)}{dt}(\Theta_0) \right] = -E_r R^{-1} \cdot \frac{1}{T} + \ln \left[\nu_r \cdot f \cdot g(\Theta_{1 \times 1}) \right] \quad (4.23)$$

Die Aktivierungsenergie wurde zu 42 kJ/mol bestimmt und $\nu_r \cdot f \cdot g(\Theta_{1 \times 1})$ zu $3 \cdot 10^8 \text{ mV s}^{-1}$. Der Proportionalitätsfaktor f ist bekannt ($5.16 \cdot 10^{-13} \text{ mV pro H-Atom}$) und so kann ν_r angegeben werden, wenn eine Annahme über den Wert von $g(\Theta_{1 \times 1})$ gemacht wird.

$g(\Theta_{1 \times 1}) = \Theta_{1 \times 1} \approx 10^{14} \text{ Atome cm}^{-2}$ liefert einen Wert von ca. 10^7 s^{-1} für ν_r . Die TD-Simulationen (Abschnitt 4.3.2.1.2.) ergeben mit diesem Wert für ν_r recht gute Übereinstimmung mit den experimentellen Kurven. In beiden Fällen wird allerdings eine Reaktionsordnung von eins angenommen, ohne daß dafür eine Begründung gegeben werden könnte.

Nun sollen die Ergebnisse der Temperatursprung-Messungen diskutiert und anschließend die Resultate miteinander verglichen werden.

In den Temperatursprung-Experimenten diente die LEED-Intensität als Monitor für die Zahl der Ni-Atome in der Streifenstruktur. Eine Proportionalität

der Zahl der Streuer und der Intensität ist zumindest in den Anfangsphasen des Wachstums sicherlich gegeben. Zum Intensitätsanstieg in den Kurven von Abb. 3.33 trägt sowohl die Bildung neuer Keime, als auch deren Wachstum bei. Es erfolgte daher eine Auswertung nach der Avrami- Theorie (Abschnitt 4.4.2.1.3.), die beides berücksichtigt. In der Anfangsphase des Rekonstruktionsprozesses läßt sich der Intensitätsverlauf durch Gleichung 3.10 beschreiben. Der Exponent n in 3.10 beträgt etwa eins für alle Temperaturen und beide Anfangsbedeckungen, während k temperatur- und bedeckungsabhängig ist. Eine Auftragung nach der Arrhenius- Gleichung liefert im Rahmen der Meßgenauigkeit parallele Geraden für die beiden Bedeckungen. Es ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 24 kJ/mol und Frequenzfaktoren von 10^3 s^{-1} ($\theta = 0.15$) bzw. $2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ ($\theta = 0.95$).

Für zweidimensionales Wachstum nach einem Gesetz $\bar{R} \sim t$ und konstanter Keimbildungsrate ist nach der Avrami- Theorie ein Exponent $n = 3$ zu erwarten. Mehrere Faktoren können jedoch zu einem niedrigeren Exponenten führen:

- Langsameres Wachstum
- Abnehmende Keimbildungsrate bzw.
- Keimbildung an bevorzugten Stellen
- Eindimensionales Wachstum

Alle vier Möglichkeiten könnten im vorliegenden Fall zutreffen und es wären unabhängige Messungen nötig, die Informationen über die Zahl der Inseln oder über das Wachstumsgesetz liefern, um definitive Schlußfolgerungen ziehen zu können.

Wichtiger erscheint die physikalische Interpretation der Werte für die kinetischen Parameter. Die Ergebnisse der Temperatursprung- Experimente gelten für

die Anfangsphase des Rekonstruktionsprozesses und man könnte zunächst annehmen, bei dem Wert von 24 kJ/mol handle es sich um die Keimbildungsbarriere. In diesem Fall wäre jedoch zu erwarten, daß die Intensitäts- Zeit- Kurven zunächst kaum, dann stärker ansteigen und anschließend wieder abflachen (dieser S- förmige Verlauf wird bei vielen 3-D Festkörperumwandlungen beobachtet). Das wurde aber auch in den Messungen bei tiefen Temperaturen nicht beobachtet. Statt dessen sind die Kurven anfangs immer am steilsten. Es ist daher anzunehmen, daß die Keimbildungsbarriere klein gegenüber der Aktivierungsenergie für das Wachstum ist. Wenn dies nun über die gesamte Oberfläche gelten würde, also für die homogene Keimbildung, so würden schnell viele kleine Inseln gebildet und es wäre dementsprechend ein schneller Intensitätsanstieg zu erwarten. Dies widerspricht jedoch den Experimenten. Daher ist die Keimbildungsbarriere offensichtlich nur an bestimmten ausgezeichneten Stellen klein - es liegt heterogene Keimbildung vor. Dies erklärt auch, warum bei hohen Adsorptionstemperaturen mehr Inseln gebildet werden.

Die 24 kJ/mol beziehen sich also auf eine Barriere für das Wachstum der Keime. Im Zuge des Wachstums müssen natürlich H- Atome aus den nicht-rekonstruierten Bereichen zum Rand der Inseln der Streifenstruktur diffundieren. Der Wert von 24 kJ/mol ist jedoch viel zu groß, als daß er die Diffusionsbarriere E_{DIFF} repräsentieren könnte. Wie bereits dargelegt, bilden sich noch bei Temperaturen unterhalb von 120 K geordnete Adsorptionsphasen. $E_{\text{DIFF}} \approx 10 \text{ kT}$ kann als Grenze für eine immobile Adsorptionsschicht angegeben werden /170/, so daß im vorliegenden Fall E_{DIFF} einen Wert von 8 kJ/mol sicher nicht überschreitet.

So bleibt lediglich die Rekonstruktion des Metallgitters selbst, die offensichtlich für die Aktivierungsbarriere von 24 kJ/mol verantwortlich ist, was auch erklärt, daß die Wasserstoffbedeckung sich nur auf den Frequenzfaktor auswirkt. Leider ist die Struktur der Streifenphase nicht genau bekannt - weder die Konfiguration der Metallatome, noch die Adsorptionsplätze der H- Atome - und so kann obige Aussage nicht näher spezifiziert werden. Die Natur des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes ist somit jedoch aufgeklärt:

Wasserstoffatome diffundieren an den Rand der Streifeninseln und können dort mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die Rekonstruktion verursachen.

Die Ergebnisse der Drucksprung- Experimente gelten offensichtlich für spätere Stadien des Wachstums. Eine genauere Interpretation ist derzeit nicht möglich.

4.4.4.3.2. Übergang in die unrekonstruierte Fläche

Bei Erhöhung der Temperatur über einen Wert von etwa 300 K nimmt die Intensität der Streifen ab (Abb. 3.40). Im gleichen Temperaturbereich beginnt die Desorption aus dem β_2 - Zustand (Abb. 3.1). Wiederum ist die Aufhebung der Rekonstruktion also mit der Desorption von H_2 gekoppelt, was sich natürlich auch in einer starken Abnahme der Austrittsarbeit bemerkbar macht (Abb. 3.17). Die Aktivierungsenergie für die Desorption aus dem β_2 - Zustand wurde mit Hilfe der Methode der "isothermen Desorption" (Abb. 3.12/13) zu 83 kJ/mol bestimmt. Der Wert gilt für eine Bedeckung von ca. 0.35 und stimmt recht gut mit früheren Mes-

sungen überein /21/. Es ist anzunehmen, daß auch in diesem Fall die Desorption bevorzugt am Inselrand erfolgt, was die Verschiebung des β_2 - Desorptionsmaximums in Abb. 3.1 erklären könnte.

Weitergehende Aussagen erlauben die Profilmessungen von Abb. 3.42 . Die Intensität des breiten Maximums in der (0,1/2)- Position nimmt zwischen 299 K und 340 K stark ab. Das Profil bei 340 K zeigt einen glatten Untergrund, der aber bei etwas höheren Temperaturen noch abnimmt. Dies weist darauf hin, daß der Übergang von der Streifenstruktur in die unrekonstruierte Fläche eventuell über einen Zwischenzustand abläuft, in dem die Nahordnung in den Streifeninseln zusammengebrochen und daher die Intensitätsverteilung in den Streifen uniform ist. Von einer derartigen "Streifenstruktur mit uniformer Intensitätsverteilung" wird auch mehrfach in der Literatur berichtet /21,171/.

Die Existenz dieser Struktur als ausgezeichnete Phase in einem bestimmten Temperatur- und Bedeckungsbereich konnte jedoch aus experimentellen Gründen nicht abgesichert werden. Nach einer Änderung in der Software des Video- LEED- Systems wird es in Zukunft auch möglich sein, ganze Bereiche des Bildes abzuspeichern, was das Studium dieser Phase wesentlich erleichtert. Die Existenz einer derartigen Phase würde interessante Konsequenzen haben. Hier würden einzelne H- Atome lokal die Verschiebung der Metallatome bewirken und eine rekonstruierte Phase entstehen, die Ähnlichkeit mit einem Gas hat.

4.5. Interpretation der Gleichgewichtsmessungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde vor allem auf die Aufklärung der Kinetik der Rekonstruktion in die Streifenstruktur Wert gelegt. Lediglich einige wenige Messungen wurden im Adsorptions- Desorptions- Gleichgewicht durchgeführt. Dies ist vor allem auf die Tatsache zurückzuführen, daß die entsprechenden Experimente schon vor einigen Jahren in unserer Gruppe durchgeführt wurden /21/. Aufgrund der nun vorliegenden Erkenntnisse bedürfen die damaligen Ergebnisse einer Reinterpretation.

Die in Abb. 3.20 eingezeichneten Punkte können zu einer Isobaren verbunden werden (hier wurde bei den jeweiligen Temperaturen so lange gewartet, bis sich die Austrittsarbeit nicht mehr änderte). Bei etwa 340 K tritt in den Isobaren eine sprunghafte Änderung der Austrittsarbeit in einem sehr schmalen Temperaturbereich auf (≈ 5 K). Ein derartiges Verhalten ist natürlich typisch für einen Phasenübergang erster Ordnung. Die Profile von Abb. 3.44 zeigen, daß genau in diesem Temperaturbereich die Strukturierung der Intensitätsverteilung in den Streifen beginnt (Anwachsen des Maximums in der $(\bar{1}, 1/2)$ - Position zwischen 342 und 336 K). Bei dieser Messung wurde mit einer konstanten Rate von 0.3 K/s abgekühlt und die Gleichgewichtseinstellung nicht abgewartet, so daß der Prozeß über einen größeren Temperaturbereich hinweg abläuft. Die integrale Streifenintensität und der Verlauf von $\Delta\varphi$ für diesen Fall werden in Abb. 3.43 verglichen. Beim Aufheizen ist wiederum dasselbe Verhalten zu beobachten. Zwischen 335 und 347 K fällt die Intensität des Maximums in der $(\bar{1}, 1/2)$ - Position stark ab und es bleibt noch Intensität zwischen den Grundgitterreflexen.

In den Isobaren spiegelt sich also der Phasenübergang von der unrekonstruierten Fläche in die Streifenstruktur wider (der eventuell über die Streifenstruktur mit uniformer Intensitätsverteilung läuft).

Die Resultate von /21/ sind in Form von Isothermen $\Delta\varphi = f(p_{H_2})$ zusammengefaßt. Diese zeigen einen steilen Anstieg der Austrittsarbeit in einem sehr engen Druckbereich, analog zu dem steilen Anstieg der Isobaren in einem engen Temperaturbereich. Dieser Anstieg sollte eigentlich im vorliegenden Zweiphasengebiet senkrecht erfolgen, was aber wegen der langsamen Einstellung des Gleichgewichts in den Experimenten nur schwer nachzuvollziehen ist. Die Tatsache, daß die Isothermen in /21/ im Zweiphasengebiet parallel verlaufen spricht dafür, daß eine vermutlich existierende kritische Temperatur bei höheren Werten liegt, als die höchste in /21/ angewendete Temperatur von 430 K.

Unterhalb von etwa 300 K ist die vollständige Ausbildung der Streifenstruktur kinetisch inhibiert, was zu einem früheren Abflachen der Isothermen von /21/ bei niedrigen Temperaturen führt.

Die hohe Aktivierungsbarriere für die späten Phasen des Wachstums der Streifenstruktur scheint somit für die langsame Einstellung des Gleichgewichts verantwortlich zu sein. Eine andere Erklärungsmöglichkeit, das bekannte Phänomen /101/ der Verlangsamung von Transportprozessen in der Nähe des kritischen Punktes ("critical slow-down"), trifft offensichtlich nicht zu, da der Verlauf der Isothermen nahelegt, daß die kritische Temperatur wesentlich höher liegt.

Der steile Ast in den Isothermen /21/ endet bei etwa 300 - 350 mV. Aus dem Dipolmoment in der Streifenstruktur von etwa 0.14 Debye, läßt sich die korre-

spondierende Bedeckung zu 0.6 abschätzen, vorausgesetzt $\Delta\psi$ läuft bis zu so hohen Bedeckungen linear mit dem Bedeckungsgrad. Der Wert steht in recht guter Übereinstimmung mit der in Abschnitt 4.4.4.3. angegebenen lokalen Bedeckung in den Streifeninseln von 0.8 .

Die in diesem Abschnitt diskutierten Erkenntnisse lassen sich in einem wiederum grob qualitativen "Phasendiagramm" zusammenfassen (Abb. 4.18).

Die Frage bis zu welchen Temperaturen und Bedeckungen Wasserstoff auf der unrekonstruierten Fläche stabil ist, kann nicht beantwortet werden.

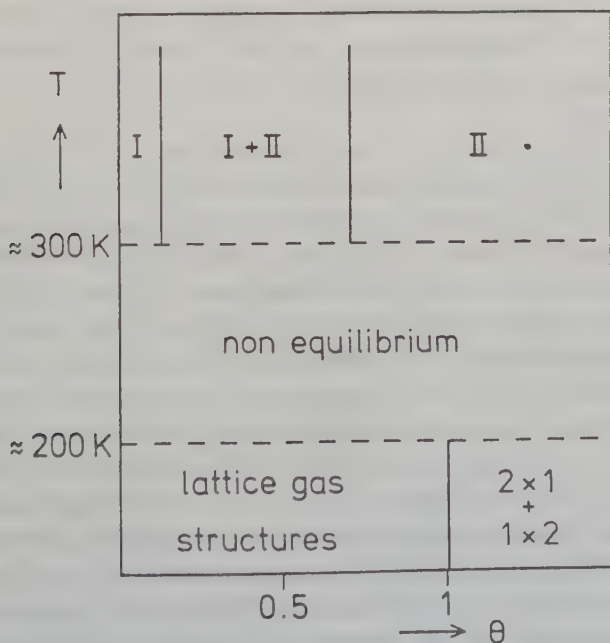


Abb. 4.18 : Qualitatives Phasendiagramm für das System Ni(110)/H

I : unrekonstruierte Fläche

II: Streifenstruktur

4.6. Energetik der Wasserstoffadsorption

TD- und teilweise auch LEED- Ergebnisse erlauben Aussagen über die Energetik der H- Adsorption, welche hier zusammengefaßt werden sollen.

Die Aktivierungsenergie für die Desorption, die mit Hilfe der Desorptionsspektroskopie ermittelt wird, entspricht der Adsorptionsenergie, wenn - wie im vorliegenden Fall - die Adsorption nicht-aktiviert ist. Beide Größen sind im allgemeinen von der Bedeckung abhängig. Für dissoziative Adsorption muß noch ein Faktor von 1/2 berücksichtigt werden, wenn die Adsorptionsenergie auf ein Mol H- Atome bezogen werden soll. Die Adsorptionsenergie wiederum ist die Differenz von Bindungsenergie und der Dissoziationsenergie der H_2 - Moleküle (wiederum bezogen auf ein Mol H- Atome).

Der Einfluß der Wasserstoffadsorption auf die Gesamtenergie eines Systems bestehend aus der unrekonstruierten Ni(110)- Oberfläche und Wasserstoff in der Gasphase (Nullniveau) ist schematisch in Abb. 4.19 dargestellt. Die Energieskala wurde auf 1 cm^2 Metalloberfläche bezogen. Die Adsorptionsenergie für verschwindend kleine Bedeckungen wird zu 71 kJ/mol angegeben /30/, was die Anfangssteigung der durchgezogenen Linie O - A bestimmt, die für die Adsorption auf der unrekonstruierten Fläche gilt. Gegenüber diesem Wert sind die Wechselwirkungen zwischen den H- Atomen in den Gittergasstrukturen klein (Abschnitt 4.4.4.3.) und wurden daher vernachlässigt. So ergibt sich eine Gerade bis $\theta = 1$. Bei Bedeckungen oberhalb von eins rekonstruiert die Fläche und die Steigung der Linie A - B entspricht der Adsorptionsenergie der zusätzlichen H- Atome in der (1×2) - Struktur und daher der Aktivierungsenergie für die Desorption aus dem α -

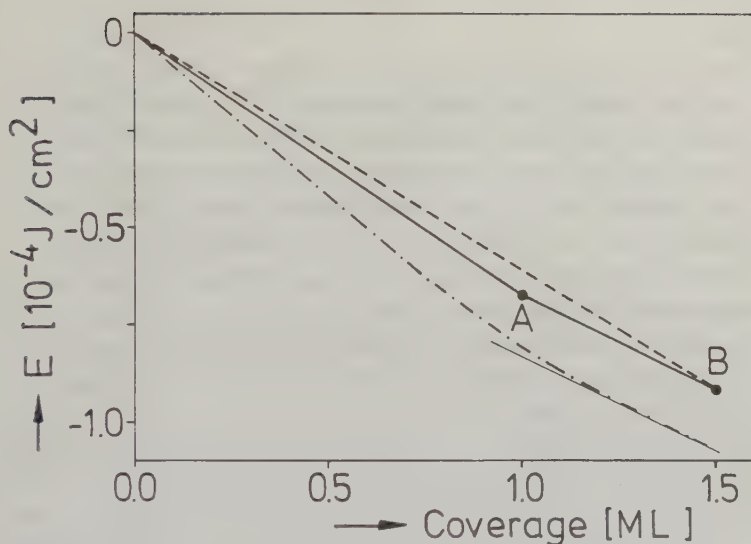


Abb. 4.19 : Gesamtenergie des Systems Ni(110) + H_{ad} in Abhängigkeit von der Bedeckung

Zustand von 55 kJ/mol . Die gestrichelte Linie O - B stellt die durchschnittliche Adsorptionsenergie der H - Atome in der (1x2)- Struktur dar, wobei sowohl Rekonstruktion als auch Adsorption zur Steigung von etwa 65 kJ/mol beitragen.

Dasselbe gilt für die strichgepunktete Linie, die die Adsorption in die Streifenstruktur repräsentiert. Die Adsorptionsenergie beträgt hier 83 kJ/mol (isotherme Desorption ; Abschnitt 3.2.1.3.) bis zu Bedeckungen von etwa 0.6 - 0.8 . Bei höheren Bedeckungen wird die Adsorptionsenergie kleiner (Abb. 3.7 und Diskussion in Abschnitt 4.4.4.3.1.) was zu einem Abflachen der Kurve in Abb. 4.18 führt.

Mit Hilfe der Clausius- Clapeyron- Gleichung läßt sich aus den Adsorptionsisothermen der Verlauf der Adsorptionswärme mit der Bedeckung ermitteln /21/. Es zeigt sich, daß die Adsorptionsenergie bei hohen

Bedeckungen bis auf Werte unter 70 kJ/mol absinkt /21/ .

Für die Stabilität der verschiedenen Phasen ist natürlich nicht die Adsorptionsenergie, sondern die freie Enthalpie ausschlaggebend. Meistens ist jedoch die Phase mit der niedrigeren Adsorptionsenergie auch diejenige mit der niedrigeren freien Enthalpie. Ganz sicher gilt dies für die Streifenphase, deren Bildung aus der unrekonstruierten Fläche allerdings über eine recht hohe Aktivierungsbarriere verläuft. Diese Tatsache erklärt, warum zwischen 200 K und 300 K die Einstellung des Gleichgewichts nicht gelingt (Abb. 4.18).

5. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Adsorptionssystem Ni(110)/H mit Hilfe der thermischen Desorptionsspektroskopie, der Beugung langsamer Elektronen sowie der Bestimmung von Austrittsarbeitsänderungen untersucht.

Die Ni(110)-Oberfläche ist im adsorbatfreien Zustand bei Temperaturen oberhalb von 90 K nicht rekonstruiert. Die Ergebnisse der Strukturanalyse zeigen jedoch eine Kontraktion des Abstandes zwischen erster und zweiter Schicht (-9 %) und eine Expansion des Abstandes zwischen zweiter und dritter Schicht (+4 %). Es tritt also die für fcc(110)-Flächen typische Mehrschichtrelaxation auf.

Die Adsorption von Wasserstoff auf Ni(110) führt bei Temperaturen unterhalb von 180 K zur Ausbildung einer Reihe von geordneten Strukturen. Für Bedeckungsgrade kleiner eins werden ausschließlich quasi-dreifach koordinierte Plätze auf der unrekonstruierten Fläche besetzt, deren genauere lokale Geometrie im Rahmen einer Strukturanalyse bestimmt werden konnte.

Das Verhalten des Haftkoeffizienten in diesem Bereich läßt sich durch das Kisliuk-Modell beschreiben, also mit Hilfe eines vorgelagerten Precursor-Zustandes, aus dem heraus die dissoziative Chemisorption erfolgt. Die Austrittsarbeitsänderung ist hier der Bedeckung proportional und das Dipolmoment pro Adsorptionskomplex beträgt etwa 0.06 Debye.

Den verschiedenen Gittergasphasen konnten Strukturmodelle zugeordnet werden, die sowohl mit den beobachteten Beugungsmustern als auch mit den unabhän-

gig bestimmten Bedeckungsgraden in Einklang stehen. Die kontinuierliche Verschiebung der Zusatzreflexe mit steigender Bedeckung läßt sich durch das Auftreten von Strukturen erklären, in denen kleine Domänen mit unterschiedlicher lokaler Bedeckung nebeneinander vorliegen. Die Größe dieser Domänen umfaßt nur wenige Gitterkonstanten.

Die Wechselwirkungen zwischen den Adeteilchen, die für das Zustandekommen von geordneten Strukturen verantwortlich sind, waren Gegenstand eingehender Diskussion. Insbesondere wurde gezeigt, daß am Ordnungs-Unordnungs-Übergang der (2×1) - Struktur die Ordnung nur in $[1\bar{1}0]$ - Richtung zusammenbricht, während die Periodizität in $[001]$ - Richtung erhalten bleibt.

Die (2×1) - Struktur kann über den optimalen Bedeckungsgrad von eins hinaus keine weiteren H- Atome aufnehmen, ohne daß die Rekonstruktion zur (1×2) - Struktur einsetzt. Der Strukturvorschlag, für dessen Richtigkeit praktisch sämtliches experimentelle Material spricht, besteht aus einem paarweisen Zusammentreten der dicht gepackten Reihen von Ni- Atomen der ersten Schicht. Leider war es noch nicht möglich, dieses Modell der (1×2) - Struktur durch eine Strukturanalyse zu untermauern.

Die Rekonstruktion in die (1×2) - Struktur stellt einen displaziven Phasenübergang erster Ordnung dar, für den ein mikroskopisches Modell vorgeschlagen wurde, in dem die H- Atome lokal die Verschiebung der Metallatome bewirken, was die Repulsion der Adeteilchen in $[001]$ - Richtung vermindert.

Die Aufhebung der (1×2) - Rekonstruktion bei erhöhten Temperaturen ist mit der Desorption von Wasser-

stoff aus dem α - Zustand verbunden. Ausbildung und Aufhebung der (1x2)- Rekonstruktion verlaufen nach demselben Mechanismus, was zwanglos das Zustandekommen der α - Desorption über eine bevorzugte Desorption vom Inselrand erklärt. So wird auch verständlich, daß die Bildung der (ebenfalls rekonstruierten) Streifenstruktur aus der (1x2)- Struktur über die unrekonstruierte Fläche abläuft.

Im Gegensatz zu den Phasenübergängen in den Gittergasstrukturen beeinflußt die adsorbatinduzierte Rekonstruktion die Austrittsarbeit deutlich. In der (1x2)- Struktur ergibt sich ein durchschnittliches Dipolmoment von 0.08 Debye und in der Streifenstruktur ein Wert von 0.14 Debye (bis $\theta \approx 0.6$).

Auch die Aufhebung der Streifenrekonstruktion verläuft unter Desorption von Wasserstoff (β_2). Somit ist die Aufhebung der adsorbatinduzierten Rekonstruktion jeweils mit dem Auftreten eines eigenen Desorptionzustandes in den TD- Spektren verbunden.

Ausgehend von der unrekonstruierten Fläche, auf der H- Atome ungeordnet adsorbiert sind, bildet sich bei Temperaturen oberhalb von 180 K irreversibel die Streifenstruktur aus. Die stark mit der Primärenergie variierende Intensitätsverteilung in den Streifen läßt darauf schließen, daß neben der Fernordnung in $[1\bar{1}0]$ - Richtung, Nahordnung in $[001]$ - Richtung vorliegt. Dies führt zum "Modell der nahgeordneten (1x2)" für die Streifenstruktur, in dem lokal gepaarte Reihen die Nahordnung hervorrufen. (1x2)- und Streifenrekonstruktion können jedoch auch verschiedener Natur sein. Hier ist bisher keine eindeutige Entscheidung möglich.

Die Kinetik der Rekonstruktion in die Streifenstruktur wurde in einer Vielzahl von Messungen untersucht.

Der Phasenübergang ist wiederum erster Ordnung und verläuft nach dem Schema Keimbildung und Wachstum. Das experimentelle Material läßt den Schluß zu, daß die Keimbildung bevorzugt an Fehlstellen, Fremdatomen etc. vonstatten geht. Dies erklärt unter anderem den großen Einfluß von Verunreinigungen auf die Form der TD- Spektren.

Temperatursprung- Messungen erlaubten die Bestimmung einer Aktivierungsbarriere von 24 kJ/mol für die Verschiebung der Metallatome in den Anfangsphasen des Wachstums. Höhere Wasserstoffbedeckungen äußern sich in einem vergrößerten Frequenzfaktor. Das Wachstum der Streifeninseln erfolgt offensichtlich durch eine Diffusion der H- Atome über die unrekonstruierte Fläche zum Inselrand, wo sie mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die Rekonstruktion auslösen können.

Der lokale Bedeckungsgrad in den Streifeninseln beträgt ≈ 0.8 . Der Grund für die Ausbildung dieser Inseln von kleinen Bedeckungen an liegt in der erhöhten Bindungsenergie der H- Atome in der Streifenstruktur. Der maximale Bedeckungsgrad in dieser Phase beträgt etwa 1.5 .

Einige Messungen, die im Adsorptions- Desorptions- Gleichgewicht durchgeführt wurden, konnten zeigen, daß der sprunghafte Anstieg der Bedeckung in den Isobaren bzw. Isothermen durch die Rekonstruktion in die Streifenphase hervorgerufen wird.

Somit ergibt sich ein recht geschlossenes Bild von der Wechselwirkung der Ni(110)- Oberfläche mit adsorbiertem Wasserstoff, das sich auch auf andere Adsorptionssysteme, in denen das Adsorbat eine Rekonstruktion des Substratgitters auslöst, übertragen lassen dürfte.

6. Literaturverzeichnis

- /1/ G. Ertl, J. Vac. Sci. Technol. A1 (1983) 1247
- /2/ S. K. Sinha (Herausgeber), "Ordering in Two Dimensions", North- Holland, Amsterdam (1980)
- /3/ J. G. Dash und J. Ruvalds (Herausgeber), "Phase Transitions in Surface Films", Plenum, New York (1980)
- /4/ M. N. Barber, Phys. Reports 59 (1980) 375
- /5/ J. M. Kosterlitz und K. J. Thouless, Prog. Low Temp. Phys. 7B (1978) 371
- /6/ J. D. Gunton und K. Kaski, Surf. Sci. 144 (1984) 290
- /7/ "Handbook of Auger Electron Spectroscopy", Physical Electronics Industries, Inc. (1976)
- /8/ P. A. Redhead, Vacuum 12 (1962) 203
- /9/ D. A. King, Surf. Sci. 64 (1977) 43
- /10/ C. M. Chan, R. Aris und W. H. Weinberg, Appl. Surf. Sci. 1 (1978) 360
- /11/ Lord Kelvin, Phil. Mag. 46 (1888) 82
- /12/ G. Ertl und D. Küppers, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75 (1971) 1017
- /13/ H. A. Engelhardt, P. Feulner, H. Pfnür und D. Menzel, J. Phys. E10 (1977) 1133
- /14/ G. Ertl und J. Küppers, "Low Energy Electrons and Surface Chemistry", Verlag Chemie, Weinheim (1974)
- /15/ J. Topping, Proc. Roy. Soc. A114 (1927) 67
- /16/ P. Heilmann, E. Lang, K. Heinz und K. Müller, Appl. Phys. 9 (1976) 247
- /17/ E. Lang, P. Heilmann, G. Hanke, K. Heinz und K. Müller, Appl. Phys. 19 (1979) 7
- /18/ G. Comsa, Surf. Sci. 81 (1979) 57
- /19/ J. B. Pendry, "Low Energy Electron Diffraction", Academic Press, London (1974)
- /20/ K. Christmann, Habilitationsschrift, Universität München (1978)

- /21/ K. Christmann, O. Schober, G. Ertl und M. Neumann,
J. Chem. Phys. 60 (1974) 4528
- /22/ J. L. Falconer und R. J. Madix, Surf. Sci. 46
(1974) 473
- /23/ T. E. Jackman, J. A. Davies, P. R. Norton,
W. N. Unertl und K. Griffith, Surf. Sci. 141
(1984) L313
- /24/ D. A. King und G. Thomas, Surf. Sci. 92
(1980) 201
- /25/ A. Winkler und K. D. Rendulic, Surf. Sci. 118
(1982) 19
- /26/ P. J. Kisliuk, J. Phys. Chem. Solids 3 (1957) 95
- /27/ P. J. Kisliuk, J. Phys. Chem. Solids 5 (1958) 78
- /28/ G. Ehrlich, J. Phys. Chem. 59 (1955) 473
- /29/ I. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. 40 (1918) 1361
- /30/ H. J. Robota, W. Vielhaber, M. C. Lin, J. Segner
und G. Ertl, zur Veröffentlichung eingereicht
- /31/ R. J. Behm, Dissertation, Universität München
(1980)
- /32/ R. J. Behm, K. Christmann und G. Ertl,
Surf. Sci. 99 (1980) 320
- /33/ K. Griffith, P. R. Norton, J. A. Davies,
W. N. Unertl und T. E. Jackman, Proc. 6th
European Conf. Surf. Sci., Surf. Sci. im Druck
- /34/ R. J. Behm, P. A. Thiel, P. R. Norton und
G. Ertl, J. Chem. Phys. 78 (1983) 7437
- /35/ R. Imbihl, Dissertation, Universität München
(1984)
- /36/ M. K. Debe und D. A. King, Surf. Sci. 81 (1979)
193
- /37/ T. Engel und K. H. Rieder, Surf. Sci. 109
(1981) 40
- /38/ B. W. Holland und D. P. Woodruff, Surf. Sci. 36
(1973) 488
- /39/ I. Steensgaard und R. Feidenhans'l,
Surf. Sci. 131 (1983) L373

- /40/ M. G. Lagally, G. C. Wang und T. M. Lu in
"Chemistry and Physics of Solid Surfaces II"
(Herausgeber R. Vanselow), CRC Press, Boca Raton
(1979)
- /41/ M. Avrami, J. Chem. Phys. 7 (1939) 1103
- /42/ M. Avrami, J. Chem. Phys. 8 (1940) 212
- /43/ M. Avrami, J. Chem. Phys. 9 (1941) 177
- /44/ J. W. Christian, "The Theory of Transformations
in Metals and Alloys" (2. Aufl.), Pergamon Press,
Oxford (1975)
- /45/ V. Penka, K. Christmann und G. Ertl,
Surf. Sci. 136 (1984) 307
- /46/ G. A. Somorjai und M. A. Van Hove, "Adsorbed
Monolayers on Solid Surfaces", Structure and
Bonding 38, Springer Verlag, New York (1979)
- /47/ W. B. Pearson, "Handbook of Lattice Spacings
and Structures of Metals" Bd. 2, Pergamon Press,
London (1967)
- /48/ L. H. Germer und A. U. MacRae, J. Chem. Phys. 37
(1962) 1382
- /49/ T. N. Taylor und P. J. Estrup,
J. Vac. Sci. Technol. 11 (1974) 244
- /50/ J. E. Demuth, J. Colloid and Interface Sci. 58
(1977) 184
- /51/ K. H. Rieder und T. Engel,
Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 373
- /52/ K. H. Rieder und T. Engel,
Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 824
- /53/ N. J. DiNardo und E. W. Plummer,
J. Vac. Sci. Technol. 20 (1982) 890
- /54/ M. Nishijima, S. Masuda, H. Kobayashi und
M. Onchi, Rev. Sci. Instrum. 53 (1982) 790
- /55/ M. Nishijima, S. Masuda, M. Jo und M. Onchi,
J. Electron Spectros. 29 (1983) 273
- /56/ K. Christmann, V. Penka, R. J. Behm, F. Chehab
und G. Ertl, Solid State Comm. 51 (1984) 487

- /57/ K. Christmann, F. Chehab, V. Penka und G. Ertl,
Proc. 6th European Conf. Surf. Sci.,
Surf. Sci. im Druck
- /58/ H. Robota, W. Vielhaber und G. Ertl,
Surf. Sci. 136 (1984) 111
- /59/ L. Ollé und A. M. Baró, Surf. Sci. 137 (1984) 607
- /60/ K. H. Rieder, Phys. Rev. B27 (1983) 7799
- /61/ E. Sailer und C. Varelas, Nucl. Instr. Meth.
Phys. Res. im Druck
- /62/ J. P. Muscat und D. M. News,
Surf. Sci. 87 (1979) 643
- /63/ J. P. Muscat, Surf. Sci. 110 (1981) 85
- /64/ C. W. Tucker, Surf. Sci. 26 (1971) 311
- /65/ J. H. Onuferko und D. P. Woodruff,
Surf. Sci. 91 (1980) 400
- /66/ M. G. Lagally, T. C. Ngoc und M. B. Webb,
Phys. Rev. Lett. 26 (1971) 1557
- /67/ G. J. R. Jones, J. H. Onuferko, D. P. Woodruff
und B. W. Holland, Surf. Sci. 147 (1984) 1
- /68/ C. M. Sayers, Surf. Sci. 136 (1984) 582
- /69/ W. Ho, N. J. DiNardo und E. W. Plummer,
J. Vac. Sci. Technol. 17 (1980) 134
- /70/ K. Christmann, R. J. Behm, G. Ertl, M. Van Hove
und W. Weinberg, J. Chem. Phys. 70 (1979) 4168
- /71/ N. Esbjerg und J. K. Norskov,
Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 807
- /72/ W. Reimer, Diplomarbeit, Universität München
(1984)
- /73/ E. Zanazzi und F. Jona, Surf. Sci. 60 (1976) 445
- /74/ J. P. Pendry, J. Phys. C13 (1980) 937
- /75/ Y. Gauthier, R. Baudoing, Y. Joly, C. Gaubert
und J. Rundgren, J. Phys. C17 (1984) 4547
- /76/ R. Feidenhans'l, J. E. Sorensen und
I. Steensgaard, Surf. Sci. 134 (1983) 329
- /77/ H. B. Nielsen, J. N. Andersen, L. Petersen und
D. L. Adams, J. Phys. C15 (1982) L1113

- /78/ U. Landman, R. N. Hill und M. Mostoller,
Phys. Rev. B21 (1980) 448
- /79/ W. Moritz, R. J. Behm, G. Ertl R. Imbihl und
T. Matsushima, zur Veröffentlichung eingereicht
- /80/ R. L. Gerlach und T. N. Rhodin,
Surf. Sci. 10 (1968) 446
- /81/ R. L. Gerlach und T. N. Rhodin,
Surf. Sci. 17 (1969) 32
- /82/ L. K. Runnels in "Phase Transitions and Critical
Phenomena II" (Herausgeber C. Domb und
M. S. Green), Academic Press, London (1972)
- /83/ W. Moritz und D. Wolf, Surf. Sci. 88 (1979) L29
- /84/ D. L. Adams, H. B. Nielsen, M. A. Van Hove und
A. Ignatiev, Surf. Sci. 104 (1981) 47
- /85/ C. M. Chan, M. A. Van Hove, W. H. Weinberg und
E. Williams, Surf. Sci. 91 (1980) 440
- /86/ H. P. Bonzel und S. Ferrer, Surf. Sci. 118
(1982) L263
- /87/ G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel,
Surf. Sci. 131 (1983) L379
- /88/ S. Ferrer und H. P. Bonzel,
Surf. Sci. 119 (1982) 234
- /89/ H. P. Bonzel, G. Brodén und G. Pirug,
J. Catalysis 53 (1978) 96
- /90/ D. A. King und M. G. Wells, Proc. Roy. Soc. A339
(1974) 245
- /91/ M. Grunze, M. Golze, W. Hirschwald, H. J. Freund,
H. Pulm, U. Seip, M. C. Tsai, G. Ertl und
J. Küppers, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 850
- /92/ R. J. Behm, K. Christmann und G. Ertl,
J. Chem. Phys. 73 (1980) 2984
- /93/ M. W. Roberts und C. S. McKee, "Chemistry of
the Metal - Gas Interface", Clarendon Press,
Oxford (1978)
- /94/ K. Schönhammer, Surf. Sci. 83 (1979) L633
- /95/ C. R. Brundle, J. Behm und J. A. Barker,
J. Vac. Sci. Technol. A2 (1984) 1038

- /96/ I. N. Bronstein und K. A. Semendjajew,
"Taschenbuch der Mathematik", 20. Aufl.,
Verlag Harri Deutsch, Frankfurt (1981)
- /97/ F.-W. Wulfert, Dissertation, Universität
Hannover (1982)
- /98/ M. S. Foster, J. C. Campuzano und R. F. Willis,
Proc. 6th European Conf. Surf. Sci.,
Surf. Sci. im Druck
- /99/ M. G. Lagally und J. A. Martin,
Rev. Sci. Instrum. 54 (1983) 1273
- /100/ M. Zemanski, "Heat and Thermodynamics" (5. Aufl.),
McGraw - Hill, New York (1968)
- /101/ W. Gebhardt und U. Krey, "Phasenübergänge und
kritische Phänomene", Vieweg, Braunschweig (1980)
- /102/ M. J. Buerger, " Phase Transitions in Solids",
Wiley, New York (1951)
- /103/ K. A. Müller in "Structural Phase Transitions I",
Springer, Berlin (1981)
- /104/ R. A. Cowley, Adv. in Phys. 29 (1980) 1
- /105/ J. D. Gunton, M. S. Miguel und P. S. Sahni in
"Phase Transitions and Critical Phenomena VIII"
(Herausgeber C. Domb und M. S. Green), Academic
Press, London (1983)
- /106/ K. C. Russel, Adv. Colloid Interface Sci. 13
(1980) 205
- /107/ B. Lewis und J. C. Anderson, "Nucleation and
Growth of Thin Films", Academic Press,
London (1978)
- /108/ Y. Yamada, N. Hamaya, J. D. Axe und
S. M. Shapiro, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 1665
- /109/ I. M. Lifshitz, Sov. Phys. JETP 15 (1962) 939
- /110/ S. M. Allen und J. W. Cahn, Acta Metall. 27
(1979) 1085
- /111/ G.C. Wang und T. M. Lu, Phys. Rev. Lett. 50
(1983) 2014
- /112/ M. K. Phani, J. L. Lebowitz, M. H. Kalos und
O. Penrose, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 366

- /113/ A. Sadiq und K. Binder,
Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 674
- /114/ P. S. Sahni, G. S. Grest, M. P. Anderson und
D. J. Srolovitz, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 263
- /115/ P. S. Sahni, D. J. Srolovitz, G. S. Grest,
M. P. Anderson und S. A. Safran,
Phys. Rev. B28 (1983) 2705
- /116/ J. E. Sacco und J. Chalupa,
Solid State Comm. 39 (1981) 75
- /117/ S. A. Safran, Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 1581
- /118/ P. S. Sahni, G. S. Grest und S. A. Safran,
Phys. Rev. Lett. 50 (1982) 60
- /119/ J. R. Banavar, G. S. Grest und D. Jasnow,
Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 1424
- /120/ P. K. Wu, J. H. Perepezko, J. T. McKinney und
M. G. Lagally, Phys. Rev. Lett. 53 (1983) 1577
- /121/ E. T. Gawlinsky, K. Kaski, M. Grant und
J. D. Gunton, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 2266
- /122/ M. Grant und J. D. Gunton,
Phys. Rev. B29 (1984) 1521
- /123/ M. Grant und J. D. Gunton,
Phys. Rev. B29 (1984) 6266
- /124/ G. Grinstein und J. F. Fernandez,
Phys. Rev. B29 (1984) 6389
- /125/ J. Villain, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 1543
- /126/ R. Bruinsma und G. Aeppli,
Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 1547
- /127/ R. Becker und W. Döring, Ann. Phys. 24 (1935) 719
- /128/ K. Binder und D. Stauffer,
Phys. Rev. Lett. 33 (1974) 1006
- /129/ K. Binder, Phys. Rev. B15 (1977) 4425
- /130/ I. M. Lifshitz und V. V. Slyozov,
J. Phys. Chem. Solids 19 (1961) 35
- /131/ J. Frenkel, J. of Physics (UdSSR) 1 (1939) 315
- /132/ J. W. Cahn, Acta Metall. 5 (1957) 169

- /133/ H. E. Stanley, "Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena", Oxford University Press, Oxford (1971)
- /134/ M. E. Fisher, Rev. Mod. Phys. 46 (1974) 587
- /135/ P. C. Hohenberg und B. I. Halperin, Rev. Mod. Phys. 49 (1977) 435
- /136/ S. K. Chan, J. Chem. Phys. 67 (1977) 5755
- /137/ J. Kolaczkiwicz und E. Bauer, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 485
- /138/ A. R. Kortan und R. L. Park, Phys. Rev. B23 (1981) 6340
- /139/ R. Imbihl, R. J. Behm, K. Christmann, G. Ertl und T. Matsushima, Surf. Sci. 117 (1982) 257
- /140/ R. A. Barker und P. J. Estrup, J. Chem. Phys. 74 (1981) 1442
- /141/ L. D. Roelofs, A. R. Kortan, T. L. Einstein und R. L. Park, Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 1465
- /142/ I. F. Lyuksyutov und A. G. Fedorus, Sov. Phys. JETP 53 (1981) 1317
- /143/ L. D. Roelofs und P. J. Estrup, Surf. Sci. 125 (1983) 51
- /144/ V. Penka, Diplomarbeit, Universität München (1982)
- /145/ G. Ertl und J. Küppers, Surf. Sci. 21 (1970) 61
- /146/ P. Rujan, W. Selke und G. V. Uimin, Z. Phys. B53 (1983) 221
- /147/ G. Ertl und P. Rau, Surf. Sci. 15 (1969) 443
- /148/ W. Kinzel, W. Selke und K. Binder, Surf. Sci. 121 (1982) 13
- /149/ M. G. Lagally, T. M. Lu und G. C. Wang in "Ordering in Two Dimensions" (Herausgeber S. K. Sinha), North-Holland, Amsterdam (1980)
- /150/ L. Onsager, Phys. Rev. 65 (1944) 117
- /151/ T. B. Grimley und M. Torrini, J. Phys. C6 (1973) 868
- /152/ V. Hartung, Z. Phys. B32 (1979) 307

- /153/ R. G. Smeenck, R. M. Tromp und F. W. Saris,
Surf. Sci. 92 (1980) 636
- /154/ S. Masuda, M. Nishijima, Y. Sakisaka und
M. Onchi, Phys. Rev. B25 (1982) 863
- /155/ R. J. Behm, G. Ertl, V. Penka und R. Schwankner,
J. Vac. Sci. Technol. im Druck
- /156/ D. A. King, Physica Scripta T4 (1983) 34
- /157/ S. C. Ying und L. D. Roelofs,
Surf. Sci. 125 (1983) 218
- /158/ E. Tosatti, Solid State Comm. 25 (1978) 881
- /159/ T. M. Rice, Festkörperprobleme 20 (1980) 393
- /160/ D. E. Moncton, J. D. Axe und F. J. DiSalvo,
Phys. Rev. B16 (1977) 801
- /161/ G. C. Wang und T. M. Lu,
Surf. Sci. 122 (1982) L635
- /162/ M. I. Holmes und T. Gustafsson,
Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 443
- /163/ A. Fasolino, G. Santoro und E. Tosatti,
Surf. Sci. 125 (1983) 317
- /164/ L. D. Roelofs, G. Y. Hu und S. C. Ying,
Phys. Rev. B28 (1983) 6369
- /165/ L. D. Roelofs und S. C. Ying,
Surf. Sci. 147 (1984) 203
- /166/ I. Steensgaard, L. C. Feldman und
P. J. Silverman, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 84
- /167/ R. A. Barker und P. J. Estrup,
J. Chem. Phys. 74 (1981) 1442
- /168/ P. Bak, Rep. Prog. Phys. 45 (1982) 587
- /169/ J. Villain in "Ordering in Two Dimensions"
(Herausgeber S. K. Sinha), North- Holland,
Amsterdam (1980)
- /170/ A. Clark, "The Theory of Adsorption and
Catalysis", Academic Press, London (1970)
- /171/ G. Ertl und D. Küppers, Ber. Bunsenges. 75
(1971) 1017
- /172/ M. A. Van Hove und S. Y. Tong, "Surface
Crystallography by LEED", Springer, Berlin (1979)

- /173/ C. Kittel, "Einführung in die Festkörperphysik",
R. Oldenbourg Verlag, München (1973)
- /174/ A. Guinier, "X-Ray Diffraction", Freeman,
San Francisco (1963)
- /175/ B. E. Warren, "X-Ray Diffraction", Addison -
Wesley, Reading, Mass. (1969)
- /176/ R. L. Park, J. E. Houston und D. G. Schreiner,
Rev. Sci Instrum. 42 (1971) 60
- /177/ D. G. Welkie und M. G. Lagally,
Appl. Surf. Sci. 3 (1979) 272
- /178/ G. C. Wang, Dissertation, University of
Wisconsin- Madison (1978)
- /179/ J. E. Houston und R. L. Park,
Surf. Sci. 26 (1971) 269
- /180/ M. Henzler, Appl. Surf. Sci. 11 (1982) 450
- /181/ M. Henzler in "Electron Spectroscopy for
Surface Analysis" (Herausgeber H. Ibach),
Springer Verlag, Berlin (1977)
- /182/ E. D. Williams, W. H. Weinberg und
A. C. Sobrero, J. Chem. Phys. 76 (1982) 1150

L E B E N S L A U F

- 19.6.1958 geboren in Salzburg als Sohn des
Karl Penka, Betriebsleiter, und
seiner Ehefrau Valeska Penka,
geborene Holejcha
- 1964-1968 Grundschule in München
- 1968-1976 Besuch des Luitpold- Gymnasiums in
München
- Mai 1976 Abitur
- 1976-1982 Chemie- Studium an der Ludwig-
Maximilians- Universität München
- Mai 1981 Mündliche Diplom- Hauptprüfung
- Juli 1981- Diplomarbeit unter Leitung von
- April 1982 Prof. Dr. G. Ertl am Institut für
Physikalische Chemie
Thema : Wechselwirkung von Wasserstoff
und Pd(110)
- April 1982 Beginn der Arbeit zu einer Disserta-
tion unter Leitung von Prof. Dr.
G. Ertl am Institut für Physikalische
Chemie der Universität München

